

Untersuchungen über Inhaltstoffe tropischer Pflanzen

A) Zur Kenntniss des Plumierids

B) Die Konstitution des Pachyrrhizons

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER
PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER
PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER
UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON
HANS BICKEL
VON AEUGST AM ALBIS, ZÜRICH

BEGUTACHTET VON HERRN PROF. DR. HANS SCHMID

BRUNNER & BODMER ZÜRICH

1954



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Untersuchungen über Inhaltstoffe tropischer Pflanzen

A) Zur Kenntniss des Plumierids

B) Die Konstitution des Pachyrrhizons

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

HANS BICKEL

VON AEUGST AM ALBIS, ZÜRICH

BEGUTACHTET VON HERRN PROF. DR. HANS SCHMID

Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Hans Schmid

auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, möchte ich für seine wertvolle Hilfe und sein unermüdliches Interesse meinen herzlichsten Dank aussprechen.



A) ZUR KENNTNIS DES PLUMIERIDS

THEORETISCHER TEIL

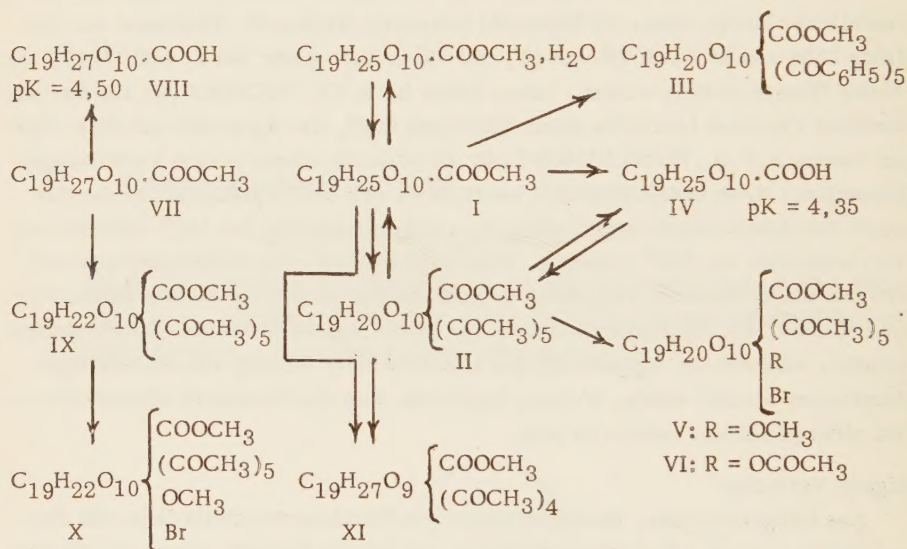
Die Rinde der in Java heimischen Apocynacee *Plumiera acutifolia* enthält in reichlicher Menge einen als Plumierid benannten Bitterstoff. Plumierid war im Jahre 1894 von W.G. BOORSMA (1) und kurze Zeit später von E. MERCK (2) aus dieser Pflanze isoliert worden. Schon früher hatte TH. PECKOLT (3) aus der verwandten *Plumiera lancifolia* einen ähnlichen Stoff, das Agoniadin erhalten. Später konnte A.P.N. FRANCHIMONT (4) die Identität dieser beiden Verbindungen feststellen. Nach FRANCHIMONT handelte es sich beim Plumierid um ein Glucosid der Zusammensetzung $C_{21}H_{26}O_{12}$, das wasserhaltig bei 152° schmolz und sich wasserfrei bei 200° zersetzte. Plumierid enthielt eine Methoxylgruppe und lieferte bei alkalischer Verseifung in schlechter Ausbeute die methoxylfreie Plumieridsäure. Bei Hydrolyseversuchen mit sauren Agenzien konnte Glucose gefasst werden, während der Aglykanteil des Moleküls unter Bildung von huminartigen Substanzen zerstört wurde. Weitere Ergebnisse über das Plumierid scheinen bis anhin nicht publiziert worden zu sein.

Eigene Versuche:

Aus feingemahlener, trockener Rinde von *Plumiera acutifolia* liess sich Plumierid (I) in etwa 4 % Ausbeute isolieren. In reinem Zustand schmelzen die farblosen Prismen wasserfrei bei $224-225^{\circ}$ ohne Zersetzung. Aus Wasser kristallisiert Plumierid mit 1 Mol Kristallwasser; Plumieridhydrat schmilzt bei $156-158^{\circ}$ unter Wasserabgabe und Wiederverfestigung um dann den Smp. der wasserfreien Form zu zeigen. Plumierid (I) ist optisch aktiv ($[\alpha]_D = -111^{\circ}$ in Wasser) und besitzt auf Grund zahlreicher Analysen die Bruttoformel $C_{20}H_{25}O_{11} \cdot OCH_3$ oder $C_{20}H_{23}O_{11} \cdot OCH_3$.

- 1) Communications du Jardin botanique de Buitenzorg 13, 11 (1894)
- 2) Bericht über das Jahr 1895, Jänner 1896, E. Merck, Darmstadt.
- 3) Archiv der Pharm. [2] 142, 40 (1870).
- 4) R. 18 334, 477 (1899); 19, 350 (1900).

Die erste Aufgabe bei der Strukturaufklärung eines Glukosides besteht in der Gewinnung des Aglykons; denn dieses ist in seiner chemischen Handhabung dem Glukosid in jeder Beziehung vorzuziehen. Da das Aglykon des Plumierids sich offensichtlich durch ausserordentliche Unbeständigkeit auszeichnet und selbst unter milden Hydrolysebedingungen in Produkte übergeführt wird, deren chemische Bearbeitung von vornherein aussichtslos erscheint, konnte dieser direkte Weg hier nicht eingeschlagen werden. Es wurde deshalb versucht am Gesamtmolekül möglichst viel Einblick zu gewinnen, um eventuell derart einen gangbaren Weg zum Genin oder zu einem Derivat des Genins erkennen zu können. Die mit Plumierid und seinen Derivaten ausgeführten Umsetzungen sind nachfolgend zusammengestellt.

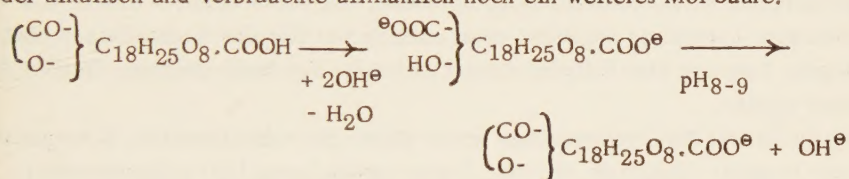


Von den 12 O-Atomen des Plumierids (I) gehören 5 in den Zuckerrest, eines beanspruchten Aglykon und Zucker gemeinsam und ein weiteres liegt in Form einer Methoxylgruppe vor. Ein siebentes konnte als Hydroxylgruppe im Aglykon-Teil lokalisiert werden; denn bei der Acetylierung von I mit Essigsäureanhydrid in Pyridin erhielt man ein Acetat II (Smp. 150° ; $[\alpha]_D = -138^\circ$ in Chloroform) das auf Grund von Acetylbestimmungen 5 Essigsäurereste enthalten muss. Davon werden 4 vom Zucker-Teil in Anspruch genommen. Weitere freie Hydroxylgruppen sind in II auf Grund der Zerewitinoff-Bestimmung und der I.R.-Spektren (vergl. Seite 9) auszuschliessen. Auch aus den Analysenwerten des mikrokristallinen Plumieridbenzoates (III) ergibt sich die Anwesenheit von 5 OH-Gruppen in I. Plumieridacetat (II) konnte mit sehr verdünnter absoluter Natriummethylatlö-

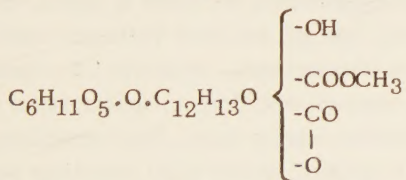
sung in I zurückverwandelt werden. Wesentliche strukturelle Veränderungen hatten somit bei der Bildung von II nicht stattgefunden.

Die Funktion eines weiteren O-Atoms trat beim Behandeln von Plumierid (I) oder seinem Acetat II mit heisser Barytlauge zu Tage. Die dabei entstandene, methoxylfreie Plumieridsäure (IV) (Smp. 231° u. Zers.; $[\alpha]_D = -121^\circ$ in Wasser; $pK = 4,35$) wurde acetyliert und das amorphe Acetylierungsprodukt mit Diazomethan in das Plumieridacetat (II) übergeführt. Plumierid ist somit der Methylester der Plumieridsäure und die nach ZEISEL gefundene Methoxylgruppe gehört einer Carbomethoxy-Gruppe an.

Plumieridsäure (V) enthält im weiteren eine Lactongruppierung; denn nach längerem Stehen mit Lauge wurde bei der raschen Rücktitration mit Mineralsäure und Phenolphthalein als Indikator der Verbrauch von annähernd zwei Äquivalenten Lauge festgestellt. Der Lactonring scheint schon bei pH 8-9 recht stabil zu sein, denn die neutralisierte Lösung (Phenolphthalein) reagierte kurze Zeit darauf wieder alkalisch und verbrauchte allmählich noch ein weiteres Mol Säure:



Es blieb nun noch ein O-Atom in seiner Funktion unangeklärt. Um eine Keto- oder Aldehyd-Gruppe konnte es sich nicht handeln, da II mit Carbonylreagenzien keine Reaktion einging und die I.R.-Spektren von I und seinen Derivaten keine CO-Banden aufwiesen. Wahrscheinlich ist dieses O-Atom in einer Äthergruppierung zu suchen. Die bisherigen Resultate lassen sich für I in der Partialformel



zum Ausdruck bringen.

Unter energischen Bedingungen nahm Plumierid (I) bei der katalytischen Hydrierung 4,1 - 4,4 Mole Wasserstoff auf. Unter analogen Bedingungen entstand aus dem Acetat II in etwa 65 % Ausbeute ein Perhydro-plumieridacetat (XI) (Smp. 161-162°; $[\alpha]_D = -55^\circ$ in Chloroform), das auf Grund von Acetylbestimmungen nur noch 4 Acetylgruppen enthält. Freie Hydroxylgruppen waren in XI nicht nachzuweisen. Bei der Hydrierung war eine Acetylgruppe reaktiv abgespalten worden

und dem Perhydro-plumieridacetat (XI) liegt demnach das Hexahydro-desoxy-plumierid zu Grunde. Diese Verbindung konnte bei der erschöpfenden Hydrierung von I nur als Sirup gefasst werden, aus dem dann beim Acetylieren in allerdings schlechter Ausbeute XI entstand.

Von den drei Doppelbindungen, die gemäss diesen Ergebnissen im Plumierid vorliegen müssen, konnten zwei durch folgende Experimente noch näher erfasst werden. Beim Hydrieren von I in Methanol mit Palladium-Norit-Katalysator liess sich in etwa 50 % Ausbeute das Dihydro-plumierid (VII) (Smp. 214-215°; $[\alpha]_D = -59^\circ$ in Wasser) gewinnen. Aus VII entstand mit heisser Barytlauge Dihydro-plumieridsäure (VIII) (Smp. 231-233° u. Zers.; $[\alpha]_D = -68^\circ$ in Wasser; $pK = 4,5$) und mit Essigsäureanhydrid in Pyridin das Pentaacetat IX vom Smp. 121-122°. Aus Plumieridacetat (II) konnte man mit Brom in Methanol ein Brom-methoxy-Derivat V gewinnen. Analog entstand bei der Bromierung in Eisessig-Chloroform das Brom-acetoxy-plumieridacetat (VI). Die für diese Bromanlagerungsreaktionen verantwortliche Doppelbindung, die wahrscheinlich einem α,β -ungesättigten Lactonring angehört, muss auch in den Dihydro-Verbindungen noch vorliegen; denn aus dem Dihydro-Acetat IX konnte das Brom-methoxy-Derivat X erhalten werden.

Versuche mit Phtalmonopersäure waren nicht sehr aufschlussreich. II reagierte nur sehr langsam (innerhalb von vier Tagen wurden knapp 1/20 aufgenommen). Dagegen konnten aus den U.V.- und I.R.-Spektren folgende vorläufige Schlüsse gezogen werden: In Plumierid und seinen Derivaten scheinen keine konjugierten C=C-Doppelbindungen vorzuliegen, denn die einzige im U.V. auftretende flache Bande bei 215-220 μ liegt für ein solches System zu kurz. Dagegen wäre diese Bande, die in den Spektren von Plumierid und Dihydro-plumierid, jedoch nicht in denjenigen der Bromanlagerungsprodukte und nicht in jenem von Perhydro-plumieridacetat angetroffen wird, sehr gut mit dem Vorliegen einer α,β -ungesättigten Lacton-Gruppierung zu interpretieren. Auch die I.R.-Spektren sprechen nicht gegen die Annahme einer solchen Gruppe, indem dieser dort die Bande bei 6,06 μ (Pfeil D) zugeschrieben werden kann. Die Feststellung, dass die Legalprobe bei I und VII negativ ausfällt, spricht nicht unbedingt gegen das Vorliegen eines α,β -ungesättigten Lactonringes (1). In den I.R.-Spektren der Dihydroverbindungen und des Perhydro-Acetates XI fehlt die Bande bei 6,13-6,14 μ (Pfeil E) die in den Spektren von I, II und V angetroffen wird. Diese könnte vielleicht durch die C=C-Bindung einer α,β -ungesättigten Carbonsäure-Methylester-

1) Andererseits werden α,β -ungesättigte Lactone nur langsam bromiert.

W.Cocker & St.Horuby, Soc. 1947, 1157.

Gruppierung verursacht sein. Diese Annahme verträgt sich auch mit den pK-Werten der Säuren IV und VII. Eine zuverlässige Deutung der Spektren wird erst bei näherer Kenntnis des Aglykons möglich sein.

Nach den nun vorliegenden Ergebnissen ist es zweifelhaft, dass das Aglykon als solches direkt gefasst werden kann. Bei Hydrolyseversuchen nach verschiedenen Methoden wurde die Glukose unter völliger Verharzung des Aglykon-Teiles abgespalten. Selbst bei der fermentativen Spaltung mit Schneckenferment war dies der Fall. Entsprechende Versuche mit Dihydro-plumierid waren ebenfalls nicht vielversprechend. Dagegen erwies sich Perhydro-plumieridacetat bei der Einwirkung von Säure viel stabiler und über dieses Produkt scheint nun das Aglykon durchaus zugänglich zu sein.

U. V.-ABSORPTIONSSPEKTREN

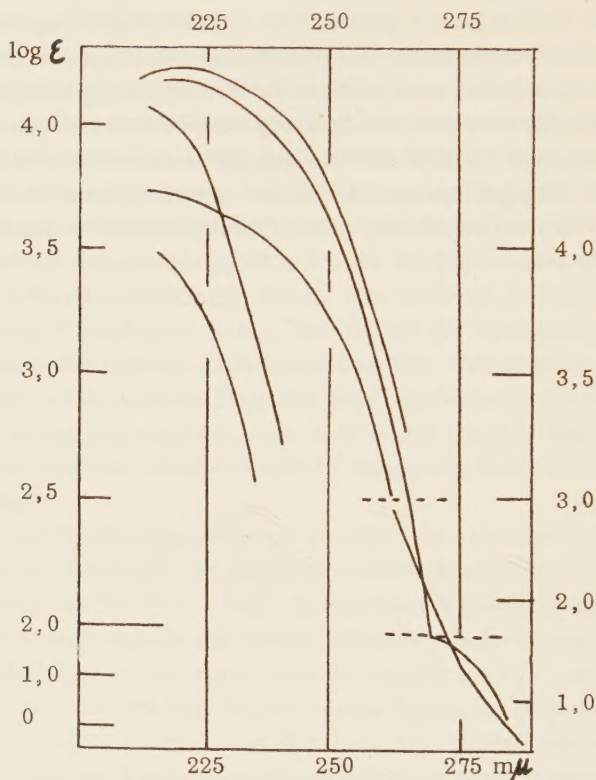


Fig. 1

log ϵ -Werte linker Masstab

- 1 Dihydro-plumierid (VII) in Alkohol
- 2 Plumierid-hydrat in Alkohol
- 3 Brom-methoxy-dihydro-plumierid-acetat (X)
- 4 Perhydro-plumierid-acetat (XI) in 50 % Alkohol

log ϵ -Werte rechter Masstab

- 5 Plumierid-acetat (II) in 50 % Alkohol bzw. in Alkohol-Chloroform 7 : 3.

I.R.-ABSORPTIONSSPEKTREN¹⁾

A: (C=O) in Lacton

B: (C=O) in Methylester?

C: (C=O) in Acetylgruppen

D: (C=C) in α, β -ungesättigtem Lacton

E: (C=C) in α, β -ungesättigtem Methylester?

Figur 2 Plumierid-hydrat

Figur 3 Plumierid (wasserfrei) (I)

Figur 4 Dihydro-plumierid (VII)

Figur 5 Plumierid-acetat (II)

Figur 6 Dihydro-plumierid-acetat (IX)

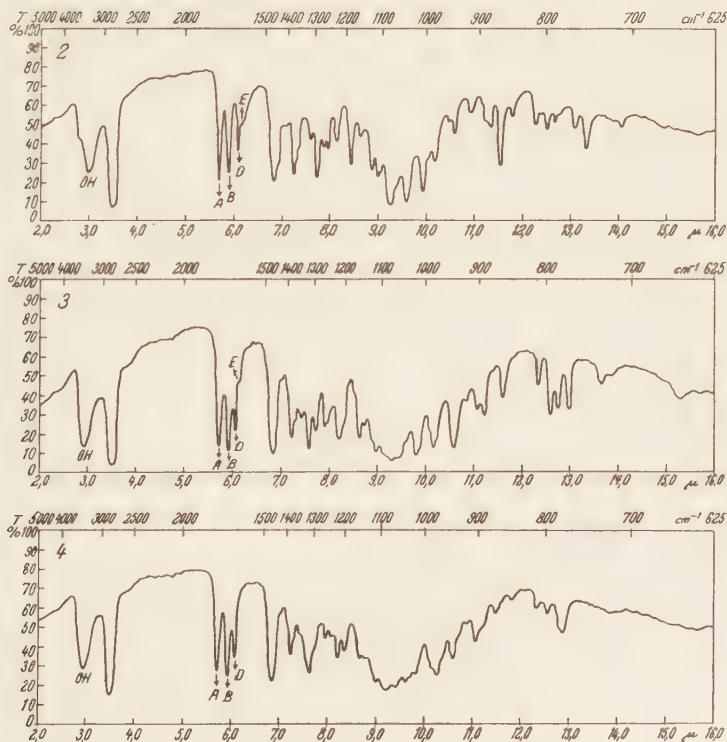
Figur 7 Perhydro-plumierid-acetat (V)

Figur 8 Brom-methoxy-plumierid-acetat (V)

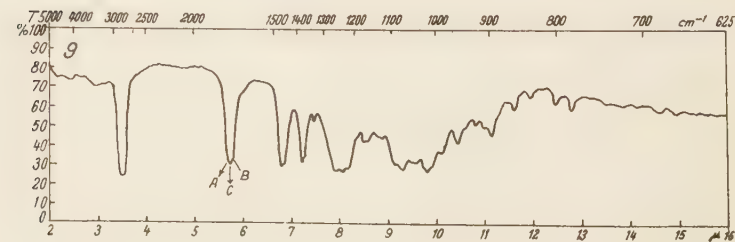
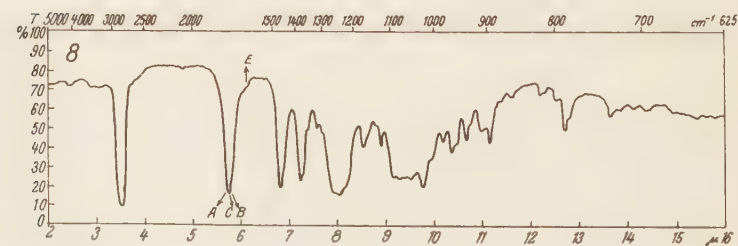
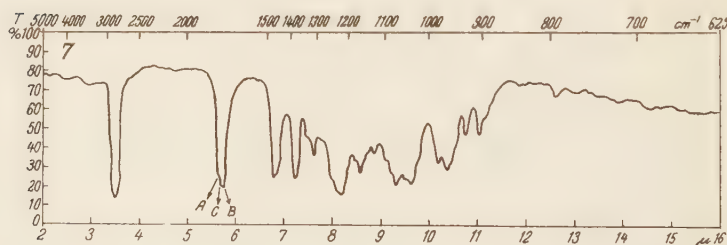
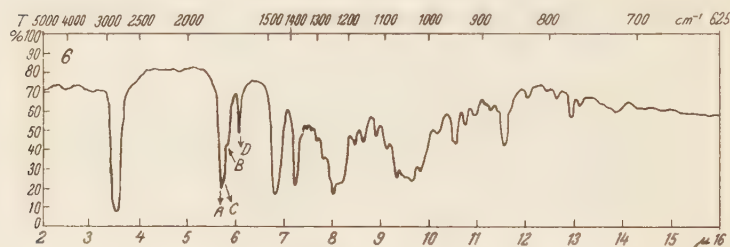
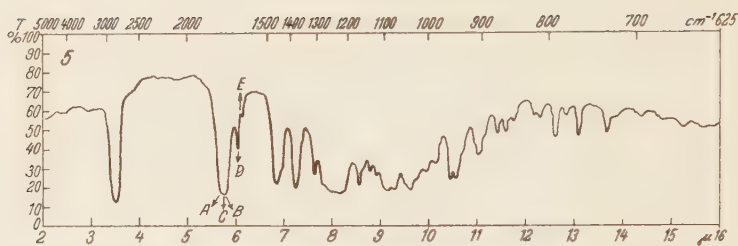
Figur 9 Brom-methoxy-dihydro-plumierid-acetat (X)

(alle Spektren in Nujol aufgenommen)

Figuren 2-4.



Figuren 5-9.



EXPERIMENTELLER TEIL

Isolierung von Plumierid.

1 kg fein zermahlene Rinde von *Plumiera acutifolia* wurde mit 4 l 90-proz. Alkohol 5-6 Std. auf dem Dampfbad extrahiert. Nach dem Abnutschen wird diese Operation nochmals mit frischem Alkohol wiederholt. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum bis zur Sirupdicke eingedampft. Der mit Wasser aufgenommene Rückstand wurde mit frisch gefälltem Bleihydroxyd ($\text{pH} < 8$) (aus 300 g Pb (OOCCH_3)₂, 3 H₂O bereitet) 1 Std. auf der Maschine geschüttelt. Vom Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Filtrat Pb^{++} als PbS entfernt. Das bleifreie Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und nach längerem Stehen bei 0° das ausgeschiedene Plumierid abgesaugt. Aus der eingeeengten Mutterlauge liessen sich noch weitere Mengen erhalten. Nach einmaligem Umlösen aus Wasser erhielt man insgesamt 44 g Plumieridhydrat.

Zur Gewinnung eines reinen Präparates erwies sich abwechselnde Kristallisation aus Wasser und organischen Lösungsmitteln vorteilhaft. Das Rohprodukt (40 g) hat man aus Wasser, Methanol-Aceton (Aether) und nochmals 2mal aus Wasser umgelöst. Das sodann in Methanol gelöste Präparat hat man 2mal mit Benzol abgedampft und dadurch das wasserfreie Glucosid gewonnen, welches aus Methanol-Aceton und Methanol-absolutem Alkohol umkristallisiert wurde. Man erhielt 24 g farbloser Prismen vom konstanten Smp. 224-225° (ohne Zersetzung). Aus den mit Norit behandelten Mutterlaugen gewannen wir noch 7 g bereits recht reines und etwa 9 g weniger reines Plumierid. Die Kristallisation des wasserfreien Plumierids geht am besten, wenn man die absolut methanolische Lösung im Vakuum bis zur Sirupdicke eindampft und dann in heissem Aceton aufnimmt. In der Kälte tritt beim Kratzen leicht Kristallisation unter Bildung kleiner Prismen ein. Plumierid lässt sich in konz. Lösung auch aus absolutem Alkohol oder Methanol umkristallisieren.

Das Hydrat kristallisiert aus Wasser in sehr feinen Nadelchen oder in kompakten Kristallaggregaten. Das über CaCl_2 ohne Vakuum getrocknete Präparat schmolz bei etwa 156-158° unter Wasserabspaltung; es wurde beim weiteren Erhitzen wieder fest und zeigte dann den Smp. der wasserfreien Form.

Zur Analyse hat man die wasserfreie Form verschiedener Präparate (Smp.

$C_{21}H_{28}O_{12}$ (472, 22)	Ber.	C 53,36	H 5,98	1 OC_3H_7	6,57 %
$C_{21}H_{26}O_{12}$ (470, 21)	"	" 53,60	" 5,57	"	6,60 %
$C_{19}H_{24}O_{11}$ (428, 19)	"	" 53,25	" 5,65	"	7,24 %
	Gef.	" 53,50; 53,21	" 6,27; 6,11	"	7,01; 6,85 %
		" 53,42; 53,44	" 5,89; 5,63	"	6,61; 6,89 %
		" 53,40 ¹⁾	" 6,06		%

$$\begin{aligned} [\alpha]_{\text{D}}^{16} &= -114 + 4^0 \text{ (c = 0,54; Wasser); nach 12-stündigem Stehen:} \\ [\alpha]_{\text{D}}^{15} &= -109 + 4^0 \text{ (c = 0,54; Wasser).} \end{aligned}$$

$C_{21}H_{28}O_{12}, H_2O$ (490,24)	Ber. C 51,40	H 6,17	1 OCH_3 6,33	H_2O 3,67%
$C_{21}H_{26}O_{12}, H_2O$ (488,22)	" " 51,62	" 5,78	" 6,35	" 3,69%
	Gef. " 50,99	" 6,12	OCH_3 6,73	" 4,43% ²
	" 51,02	" 5,94%		
	" 50,99	" 5,76	" 7,23%	

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -78^{\circ} + 3^{\circ} \quad (c = 0,60; \text{ absolutes Methanol})$$
$$[\alpha]_D^{21} = -75^0 + 3^0 \quad (c = 0,71) \quad " \quad "$$
$$[\alpha]_D^{17} = -77^0 + 3^0 \quad (c = 0,707) \quad " \quad "$$

Die spezifische Drehung erfuhr nach 20-stündigem Stehen keine Veränderung.

Plumierid reduzierte deutlich heisse ammoniakalische Silbernitratlösung.

Keine Farbreaktion mit Eisen (III)-chlorid und mit m-Dinitrobenzol und Alkohol. Auch die Legal-Probe ³⁾ und die Ehrlich'sche Reaktion ⁴⁾ verliefen negativ. Mit konz. Schwefelsäure oder Salzsäure in der Kälte oder rascher beim Erwärmen unter Verfärbung (rot-violett) Abscheidung von dunklem amorphem Material.

1) Hydratform, 1/2 Std. im Schiffchen auf 180-190° erhitzt.

2) Wasserverlust beim Erhitzen auf 180-190°.

3) W.D.Paist und Mitarb., J.Org.Chem. 6, 273 (1951)

4) T. Reichstein und Mitarb., *Helv.* 15, 1112 (1932)

Plumierid-acetat.

2 g wasserfreies Plumierid wurden in 10 ccm trockenem Pyridin und 7 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 3 Tage bei 30° und 1/2 Std. bei 60° aufbewahrt. Nachher wurde im Vakuum bei 30° eingedampft und der Rückstand mit Eiswasser verrieben. Die ausgeschiedene farblose Substanz wurde abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und aus Methanol (Wasser), Essigester-Petroläther und Chloroform-Petroläther umgelöst. Ausbeute fast quantitativ. Smp. der farblosen Nadeln: 149-150°.

Zur Analyse wurde mehrere Std. bei 100° über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet.

$C_{21}H_{24}O_{12} \cdot (COCH_3)_4$ (640, 23)	Ber.	C 54,35	H 5,67	1 OCH_3 4,85	4 $COCH_3$ 26,87%
$C_{21}H_{23}O_{12} \cdot (COCH_3)_5$ (682, 30)	"	54,52	" 5,61	" 4,55	5 " 31,51%
	Gef.	" 54,63	" 5,34	OCH_3 5,10	$COCH_3$ 33,28% ¹⁾
	"	54,55	" 5,51	" 4,98	" 31,95%
					33,03%

Kein aktiver Wasserstoff. Molekulargewicht (in Campher) 625.

$$[\alpha]_D^{20} = -138^\circ \pm 2^\circ \quad (c = 0,90; \text{Chloroform})$$

Keine Tetranitromethan-Farbreaktion. Mit starken Säuren trat wie beim Plumierid Zersetzung ein. Keine Reaktion mit Hydroxylamin-hydrochlorid in heissem Pyridin und mit Girard-Reagens T. Nach mehrtägiger Einwirkung von Bleitetraacetat in Chloroform-Eisessig bei 30° konnte nur unverändertes Ausgangsmaterial isoliert werden.

Durch Umesterung konnte aus dem Acetat wieder unverändertes Plumierid erhalten werden: 0,5 g Plumieridacetat, in 3 ccm absolutem Methanol aufgeschlemmt, wurden mit 0,5 ccm einer 0,1 n-Natriummethylatlösung 1/4 Std. am Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluss erhitzt. Es trat rasche Lösung ein. Die stark alkalisch reagierende Lösung wurde mit einem Tropfen Essigsäure neutralisiert, im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus sehr verdünnter Essigsäure umgelöst. Nach einigen Std. erstarrte die Lösung zu einem Kristallbrei. Man erhielt schliesslich das wasserfreie Plumierid aus Methanol-Aceton vom Smp. und Mischsmp. 221-223°.

1) Die Acetylbestimmungen wurden von P.D. Dr. E. Wiesenberger (Graz) ausgeführt.

Brom-methoxy-plumierid-acetat.

200 mg Plumieridacetat in 1 ccm Chloroform wurden unter Kühlung tropfenweise mit 6 ccm methanolischer Bromlösung (10 mg Br₂ pro ccm) versetzt. Es trat rasche Entfärbung und Abscheidung von Nadeln ein. Diese wurden abgesaugt, in 3 ccm Chloroform gelöst und mit 1 ccm methanolischer Bromlösung (20 mg Br₂ pro ccm) 2 Std. bei 20° stehengelassen. Man engte im Vakuum ein, versetzte mit Petroläther und Methanol und kristallisierte die ausgefallenen Kristalle mehrmals aus Chloroform-Petroläther und Chloroform-Methanol um. Smp. 197-199° (Zersetzung; Verfärbung ab 170°).

C ₂₁ H ₂₄ O ₁₂ (COCH ₃) ₄ .CH ₃ OBr	Ber.	C 47,92	H 5,23	2OCH ₃ 8,26	1Br 10,64%
(751,23)					
C ₂₁ H ₂₃ O ₁₂ (COCH ₃) ₅ CH ₃ OBr	"	48,41	5,22	7,82	10,07%
(793,24)	Gef.	48,00	5,07	8,09	10,10%
		48,48	5,33	%	

Brom-acetox-plumierid-acetat.

180 mg Plumieridacetat wurden in 1 ccm Chloroform und 1 ccm Eisessig gelöst und unter Eiskühlung mit 1,1 ccm einer Lösung von 1 g Brom in 20 ccm Eisessig tropfenweise versetzt. Nach 2-stündigem Stehen wurde mit 25 ccm Aether verdünnt und öfters mit wenig Eiswasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wurde im Vakuum eingedampft, 2mal mit Benzol nachverdampft und mehrmals vorsichtig aus Essigester-Petroläther umgelöst. Smp. nach vorgängigem Sintern 155-160° (Zersetzung).

C ₂₁ H ₂₄ O ₁₂ (COCH ₃) ₄ CH ₃ CO ₂ Br	Ber.	C 47,74	H 5,04	1OCH ₃ 3,98	Br 10,28%
(779,23)					
C ₂₁ H ₂₃ O ₁₂ (COCH ₃) ₅ CH ₃ CO ₂ Br	"	48,22	5,03	3,78	9,73%
(821,24)	Gef.	47,84	4,99	OCH ₃ 3,99	9,79%

Plumierid-benzoat.

300 mg wasserfreies Plumierid wurden in 7 ccm Pyridin mit 1,4 ccm frisch destilliertem Benzoylchlorid 2 1/1 Tage bei 30° aufbewahrt. Die rotbraune Lösung wurde mit 1,4 ccm absolutem Methanol 2 Std. stehengelassen und dann bei 20° im Vakuum eingedampft. Man nahm in Aether-Chloroform 4:1 auf und schüttelte mit verd. Salzsäure, Natriumcarbonat-Lösung und Wasser aus. Man erhielt schliesslich 550 mg eines Oeles, das an 33 g neutralem Aluminiumoxyd (bei 100° getrocknet) chromatographiert wurde. Die Hauptmenge der Substanz wurde mit 12 ccm

Benzol-Aether 2:1 eluiert. Nach dreimaligem Umlösen aus Aethanol erhielt man das Benzoat als farbloses Pulver vom unscharfen Smp. 107-110°. Zur Analyse wurde bei 80-90° im Hochvakuum über P₂O₅ zur Gewichtskonstanz getrocknet.

C ₂₁ H ₂₄ O ₁₂ (C ₆ H ₅ CO) ₄ (888,35)	Ber. C	66,19	H	4,99	1 OCH ₃	3,49 %
C ₂₁ H ₂₃ O ₁₂ (C ₆ H ₅ CO) ₅ (992,30)	" "	67,11	"	4,81	"	3,13 %
	Gef. "	67,22	"	4,90	"	3,06 %
		67,17	"	4,86		

Plumieridsäure.

2 g Plumierid wurden mit 10 ccm 1 n-Barytlauge 2 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Die rotbraune Lösung wurde anschliessend mit 1 n-Schwefelsäure sorgfältig auf kongosaure Reaktion eingestellt, kurz erwärmt, vom Bariumsulfat durch Zentrifugieren befreit und im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Man erhielt 1,15 g Plumieridsäure, die öfters aus Methanol-Aceton (Norit!) und absolutem Methanol umgelöst wurde. Smp. 230-231° (Zersetzung).

C ₂₀ H ₂₆ O ₁₂ (458,21)	Ber. C	52,38	H	5,72 %
C ₂₀ H ₂₄ O ₁₂ (456,19)	" "	52,61	"	5,30 %
	Gef. "	52,41; 52,49; 52,00	"	5,54; 5,69; 5,36 %

Im Mittel: C 52,30

H 5,53%; **kein Methoxyl**

$$[\alpha]_D^{19} = -121 + 2^\circ \quad (c = 0,95; \text{Wasser})$$

Plumieridsäure zeigte gegenüber heissen Mineralsäuren dasselbe Verhalten wie Plumierid.

Potentiometrische Titrationen mittels Glaselektrode:

Plumieridsäure	0,1 n-KOH	Aequivalentgew.	pK	} c = 6 \cdot 10^{-3}
56,18 mg verbrauchten	1,233 cm ³	456	4,35±0,05	
51,40 mg verbrauchten	1,126 cm ³	457	4,35±0,05	
55,10 mg verbrauchten	1,223 cm ³	451	4,35±0,05	

Lactontitration. 106,05 mg reinste Plumieridsäure in 1,881 ccm 0,5 n-KOH gelöst blieben gut verschlossen 24 Std. bei 30° stehen. Anschliessend wurde mit Wasser verdünnt und mit 0,1 n-HCl bis zur Entfärbung von Phenolphthalein zurücktitriert. Die Plumieridsäure hatte dann 4,20 ccm 0,1 n-KOH verbraucht, was berechnet für ein Molekulargewicht 458 1,81 Aequivalenten entspricht. Nach kurzer Zeit reagierte die Lösung wieder alkalisch und verbrauchte erneut Säure. Nach

mehreren Std. wurde schliesslich der konstante Umschlagpunkt bei einem Laugeverbrauch von 2,49 ccm 0,1 n KOH entsprechend 1,07 Äquivalenten erreicht. Der in der Plumieridsäure vorhandene Lactonring beginnt sich somit bereits bei einem pH 8-9 wieder zu schliessen.

Ueberführung von Plumieridsäure in Plumieridacetat.

380 mg Plumieridsäure wurden in 3 ccm Pyridin mit 2,5 ccm Acetanhydrid 3 Tage bei 30° stehengelassen. Das rohe Acetylierungsprodukt wurde 2 Std. mit heissem Wasser digeriert, in Chloroform/Aether 1:4 Gemisch aufgenommen und mit gesättigter Sodalösung ausgeschüttelt. Die nach dem Ansäuern anfallende acetylierte Plumieridsäure (210 mg) konnte nicht kristallin erhalten werden. Man löste in 2 ccm Methanol und liess mit überschüssiger ätherischer Diazomethanolösung mehrere Std. stehen. Die mit Wasser und Sodalösung gewaschene Aetherlösung wurde im Vakuum eingedampft und aus Benzol/Petroläther umgefällt (Gef. N 2,10 OCH₃ 6,26 %). 110 mg dieses amorphen Produktes wurden an 8 g neutralem, bei 100° getrocknetem Aluminiumoxyd chromatographiert und wie folgt eluiert:

Fraktionen	Lösungsmittel	ccm	Aussehen
1-22	Benzol; Benzol/Aether (19:1)	100	nil
23-29	Benzol/Aether (4:1)	24	Spuren Oel
30-32	Benzol/Aether (1:1)	12	Oel, mit Petroläther krist.
33-43	Benzol/Aether (1:1)	40	Spuren Oel
44-49	Aether	20	nil
50-55	Essigester/Aether (1:1)	22	Spuren Oel
56-62	Essigester	25	wenig Oel

Essigester/Methanol und Methanol allein eluierten nur mehr wenig Substanz. Die Fraktionen 30-32 schmolzen nach mehrmaligem Umlösen aus Essigester/Petroläther bei 147,5-148,5° (45 mg). Keine Schmelzpunktserniedrigung der Mischprobe mit Plumieridacetat.

Die vereinigten Fraktionen 56-62 wurden aus Essigester/Petroläther umgefällt; farbloses Pulver.

Gef. N 4,72 OCH₃ 4,56 %

Für eine Verbindung C₃₂H₄₀O₁₇N₂ (724,34) berechnen sich 2 N 3,87 %; 1 OCH₃ 4,28 %. Es dürfte sich um eine Anlagerungsverbindung von Diazomethan an Plumieridacetat handeln.

Titration von Plumieridacetat mit Monoperphthalsäure.

580 mg Plumieridacetat in 10 ccm absolutem, eiskaltem Chloroform wurden mit 10 ccm einer Persäurelösung versetzt. Gleichzeitig wurde ein analoger Blindversuch angesetzt. Im Vergleich zu diesem fand man für Plumieridacetat die folgenden Werte:

Zeit in Tagen	1/4	2	3	4
Temperatur °C	0°	0°	20°	20°
O-Aufnahme (Mol.)	0,14	0,17	0,28	0,5

Mikrohydrierungen von Plumierid ¹⁾ und Plumieridacetat ²⁾.

1. und 2. 39,6; 46,4 mg Plumieridhydrat in 5 ccm Wasser mit 30 mg aushydriertem PtO₂ und Wasserstoff geschüttelt nahmen bei 18°; 21° und 727; 724 mm Druck innerhalb 3; 4 Std. 8,25; 10,55 ccm entsprechend 4,08; 4,40 Mol. Wasserstoff auf.

3. 61,2 mg Plumieridhydrat in 5 ccm Methanol mit Pd-Norit nahmen bei 25° und 586 mm Wasserstoffdruck 11,05 ccm entsprechend 2,70 Mol. Wasserstoff auf.

4. 62,5 mg Plumieridhydrat in 5 ccm Aethanol mit Raney-Nickel W₂ nahmen bei 23° und 725 mm Druck 4,3 ccm entsprechend 1,23 Mol. Wasserstoff auf. Die Aufarbeitung ergab wenig Dihydro-plumierid vom Smp. 214°.

5. 61,6 mg Plumieridhydrat in 5 ccm Eisessig mit 30 mg PtO₂ nahmen bei 22° und 723 mm Druck 13,68 ccm entsprechend 4,28 Mol. Wasserstoff auf.

6. 68,4 mg Plumieridacetat in 5 ccm Eisessig mit 40 mg PtO₂ nahmen innerhalb 1 Std. bei 23° und 719 mm Druck 10,7 ccm entsprechend 4,13 Mol. Wasserstoff auf. Aus diesem Ansatz wurde Perhydro-plumieridacetat vom Smp. 157-158° gewonnen.

7. 33 mg Dihydro-plumieridacetat in 5 ccm Eisessig nahmen mit PtO₂ bei 17,5° unter 721 mm Druck innerhalb 1 1/4 Std. 3,75 ccm entsprechend 3,09 Mol. Wasserstoff auf.

Dihydro-plumierid.

7,5 g reinstes Plumierid in 150 ccm Methanol wurden mit 600 mg Pd-Norit bei 18° unter 640 mm Wasserstoffdruck bis zur Aufnahme von 580 ccm H₂ (1,3

1) Als Molekulargewicht wurde 490 genommen.

2) Als Molekulargewicht wurde 682 genommen.

Mol.) geschüttelt. Die Hydrierung wurde dann abgebrochen; es wurde vom Katalysator abfiltriert und im Vakuum bis zur Sirupdicke eingedampft. Der Rückstand wurde in siedendem Aceton gelöst, beim Abkühlen kristallisiert Dihydro-plumierid in kleinen Prismen aus. Durchschnittliche Ausbeute 50 %. Nach dem Umlösen aus Methanol oder Methanol/Aceton wurde der konstante Smp. 214-215° erreicht. Zur Analyse wurde mehrere Std. bei 100° über P₂O₅ im Hochvakuum getrocknet.

C ₂₁ H ₃₀ O ₁₂ (474,24)	Ber.	C 53,14	H 6,38	1OCH ₃ 6,54 %
	"	" 53,36	" 5,98	" 6,57 %
C ₂₁ H ₂₈ O ₁₂ (472,22)	Gef.	" 52,93	" 6,19	" 6,69 %
	"	" 53,09	" 5,99	" 6,75 %
				6,41 %

$$[\alpha]_D^{19} = -59^{\circ} \pm 2^{\circ} \quad (c = 1,04; \text{Methanol})$$

Dihydro-plumieridacetat.

200 mg Dihydro-plumierid wurden mit 2,5 ccm Pyridin und 2 ccm Essigsäureanhydrid in üblicher Weise acetyliert. Das Reaktionsprodukt (470 mg) schmolz nach öfterem Umlösen aus Methanol-Wasser und Essigester-Petroläther bei 121-122°.

C ₂₁ H ₂₆ O ₁₂ (COCH ₃) ₄ (642,30)	Ber.	C 54,18	H 5,96	1OCH ₃ 4,83	COCH ₃ 26,0
C ₂₁ H ₂₅ O ₁₂ (COCH ₃) ₅ (684,32)	"	" 54,36	" 5,89	" 4,53	" 31,0
	Gef.	" 54,50	" 5,61	" 4,90	" 31,0

$$[\alpha]_D^{20} = -80^{\circ} \pm 3^{\circ} \quad (c = 0,87; \text{Chloroform})$$

Dihydro-plumieridacetat konnte in ansehnlichen Mengen auch durch Acetylierung der von Dihydro-plumierid abgetrennten, nicht kristallisierten Mutterlaugen der Plumierid-Hydrierung gewonnen werden.

Brom-methoxy-dihydro-plumieridacetat.

200 mg Dihydro-acetat wurden in 0,5 ccm Chloroform und 2,5 ccm Methanol gelöst und tropfenweise unter Rühren und Kühlung mit methanolischer Bromlösung versetzt. Nach Entfärbung engte man im CO₂-Strom stark ein und saugte nach längerem Stehen die ausgeschiedenen Kristalle ab. Smp. nach Umlösen aus Chloroform-Methanol und Chloroform-Petroläther 176-177° unter Gelbfärbung.

C ₂₁ H ₂₆ O ₁₂ (COCH ₃) ₄ .CH ₃ OBr	Ber.	C 47,80	H 5,49	2OCH ₃ 8,24	Br 10,61 %
(753,24)					

$C_{21}H_{25}O_{12}(COCH_3)_5 \cdot CH_3OBr$ Ber. C 48,29 H 5,45 $2OCH_3$ 7,80 Br 10,05 %
(795,26) Gef. " 48,34 " 5,36 " 7,67 " 10,65 %

Dihydro-plumieridsäure.

500 mg Dihydro-plumierid wurden mit 3,5 ccm 1 n-Barytlauge 2 Std. auf dem Wasserbad erwärmt und weiter wie bei der Plumieridsäure beschrieben, aufgearbeitet. Smp. nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol-Aceton und Eisessig-Aceton 231-233° (Zersetzung) (170 mg). Zur Analyse wurde 4 Std. bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{20}H_{28}O_{12}$ (460,23) Ber. C 52,15 H 6,13 %

$C_{20}H_{26}O_{12}$ (458,22) " " 52,38 " 5,72 %

Gef. " 51,66; 51,56 " 5,86; 6,34 % kein OCH_3

$[\alpha]_D^{19} = -68^\circ \pm 2^\circ$ (c = 0,93; Wasser)

34,88 mg Substanz verbrauchten 0,756 ccm 0,1 n-KOH, Äquivalentgewicht 462, pK = $4,50 \pm 0,05$ (c = $3 \cdot 10^{-3}$).

Perhydro-plumieridacetat.

1 g Plumierid-acetat wurden mit 150 g PtO_2 in 20 ccm Eisessig bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert (Aufnahme 4,3 Mol). Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde im Vakuum eingedampft, mit Eiswasser verrieben und abgesaugt. Smp. nach dem Umlösen aus Methanol 150-159°; 760 mg. Zur weiteren Reinigung wurde bis zum konstanten Smp. aus Methanol und Essigester-Petroläther umkristallisiert. Farblose Prismen vom Smp. 161-162°. Durchschnittliche Ausbeute 65-67 %.

$C_{21}H_{30}O_{11}(COCH_3)_4$ (630,34) Ber. C 55,21 H 6,72 $10CH_3$ 4,92 $COCH_3$ 27,30%

$C_{21}H_{29}O_{11}(COCH_3)_5$ (672,35) " " 55,33 " 6,60 " 4,61 " 31,99%

Gef. " 55,60 " 6,75 " 4,48 " 27,65%

" " 55,12 " 6,81 " 5,03 " 27,85%

kein aktiver H

$[\alpha]_D^{20} = -55^\circ \pm 3^\circ$ (c = 0,66 Chloroform)

Bei der Nachacetylierung erhielt man unverändertes Ausgangsmaterial (Smp. und Mischsmp. 160,5-161,5°). In schlechterer Ausbeute erhielt man die Verbindung auch, als man Plumierid bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme in Eisessig mit PtO_2 hydrierte (3,9 Mol. H_2). Es gelang bisher nicht, aus diesem Hy-

drierungsprodukt kristalline Anteile zu erhalten. Nach der Acetylierung gewannen wir in 57 % Ausbeute ein bei 140-150° schmelzendes Acetat, aus dem durch oftmaliges Auskristallisieren das oben erwähnte Perhydro-plumierid-acetat (Mischprobe) erhalten wurde.

Hydrolysenversuche.

Plumierid erwies sich gegenüber wässrigen Mineralsäuren als ziemlich stabil; erst 3-proz. HCl spaltete innerhalb 1 Std. bei 80-90° den Zucker ab, wobei der Aglykanteil vollständig verharzte. Auch bei Spaltungsversuchen mit Schneck ferment, nach MANNICH oder mit methanolischer Salzsäure wurde der Aglykanteil zerstört. Bei einem Versuch mit HCl wurde von den ausgeschiedenen dunkeln Flocken bei Gegenwart von Norit abfiltriert, das Filtrat mit Ag_2CO_3 neutralisiert, vom AgCl abfiltriert und im Filtrat Ag^+ durch H_2S entfernt. Diese Lösung diente zum Nachweis der Glucose in Form des Glucosazons (Smp. und Mischsmp.) und durch Papierchromatographie. Mit der organischen Phase eines Essigester/Eisessig/Wasser 3:1:3-Gemisches wanderte der Zucker 14,5 cm weit. Glucose auf demselben Papier (Whatman Nr. 1) 14,5 cm.

Dihydro-plumierid erwies sich Säuren gegenüber als etwas stabiler, doch trat auch hier unter Bedingungen, unter denen der Zucker abgespalten wurde, eine tiefergreifende Veränderung des Aglykanteiles ein. Auch bei einer MANNICH-Spaltung erhielten wir trotz Chromatographie des acetylierten Aglykanteiles keine brauchbaren Produkte.

B) DIE KONSTITUTION DES PACHYRRHIZONS

THEORETISCHER TEIL

Einleitung

Beim Pachyrrhizon handelt es sich um ein Rotenoid aus *Pachyrrhizus erosus* Urban.

Der Grundkörper der Rotenoide, das Rotenon, ist ein Inhaltstoff verschiedener tropischer Gewächse, vorwiegend aus der Familie der Papilionaceen. Erstmals wurde Rotenon im Jahre 1902 von K. NAGAI ¹⁾ aus *Derris chinensis* isoliert. Derrispflanzen, z.B. die Tubawurzel (*Derris elliptica*), waren in Ostasien für die Zubereitung von Pfeil- und Fischgiften verwendet worden. Auch die stark insekticide Wirksamkeit der Giftstoffe dieser Pflanzen hatte man schon lange gekannt. Rotenon erwies sich als der wichtigste Träger dieser physiologischen Eigenschaften. Seine Konstitution war in den Jahren 1925-1935 Gegenstand ausgedehnter chemisch-analytischer Forschung, die schliesslich in der Aufstellung der Strukturformel B ihren Abschluss fand. Massgebenden Anteil an diesen Arbeiten hatten F.B. LA FORGE, A. BUTENANDT und S. TAKEI ²⁾. Später gelang es einer englischen Gruppe ³⁾ die analytischen Ergebnisse durch synthetische Versuche zu bestätigen und zu erweitern.

Bei der näheren Untersuchung von Derris- und anderen Pflanzenextrakten ³⁾ konnten neben Rotenon noch weitere Stoffe mit ähnlicher Wirksamkeit isoliert werden. Diese standen konstitutionell in naher Verwandtschaft zum Rotenon und wurden deshalb unter dem Namen Rotenoide ⁴⁾ als neue Naturstoffklasse zusammengefasst. Bis jetzt sind sieben natürliche Rotenoide chemisch eingehend bearbeitet worden. Ihre Konstitutionsermittlung konnte teilweise in enger Analogie zu

1) Journ.Chem.Soc.Tokio, 23, 740 (1902)

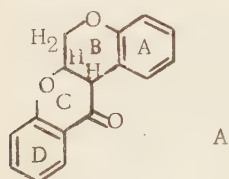
2) Vergl. Zusammenfassung und Literatur A.Butenandt & W. McCartney, A.494, 17 (1932)

3) Vergl. Zusammenfassung H.A.Offe, Z.angew.Ch. A/60, 9-14 (1948)

4) Vergl. Abstr. 34, 6001 (1940)

jener des Rotenons ausgeführt werden. In mehreren Fällen wurde sie durch synthetische Versuche gestützt.

Allen Rotenoiden liegt die recht komplizierte Struktur A eines kondensierten Chromano-chromanon-Systems zu Grunde. Im weiteren tragen die bisher näher



untersuchten Rotenoiden am Ring A zwei ortho-ständige Methoxylgruppen, während der sich dem Ring D angular anschliessende Ring E als Furan- oder Pyran-Ring ausgebildet ist (vergl. die nachfolgende Zusammenstellung Seite 23).

Die Konstitutionsermittlung des Pachyrrhizons hat nun eine weitere Strukturvariante zu Tage gefördert, indem erstmals bei einem natürlichen Rotenoid ¹⁾ die lineare Anordnung der Ringe D und E angetroffen wird. Zudem ist beim Pachyrrhizon die o-Dimethoxygruppierung am Ring A durch eine Methylendioxygruppe ersetzt.

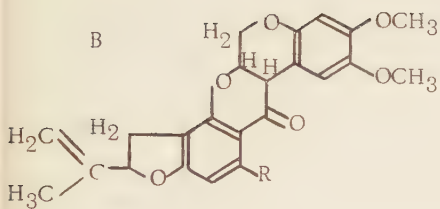
2. Isolierung und Konstitutionsermittlung des Pachyrrhizons

Pachyrrhizus erosus war erstmals im Jahre 1890 von GRESHOFF ²⁾ chemisch bearbeitet worden. Weitere Voruntersuchungen haben VAN SILLEVOLDT, NAG und HWANG ³⁾ ausgeführt. Erst in neuerer Zeit sind zwei eingehendere Arbeiten publiziert worden. L.B. NORTON und R. HANSBERRY ⁴⁾ haben den Extrakt aus den Samen von mexikanischen Pachyrrhizus erosus (Yam bean) systematisch auf Inhaltstoffe untersucht. Durch Chromatographie an Aluminiumoxyd konnten sie sechs kristallisierte Verbindungen (Compound I-VI) isolieren und durch physikalische, physiologische und chemische Eigenschaften charakterisieren. Von ihren Verbindungen zeigten ausser dem als "Compound IV" isolierten Rotenon noch andere Rotenoideigenschaften.

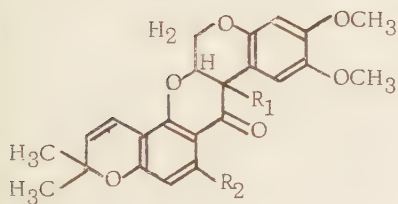
Kurze Zeit später erschien eine Arbeit von TH.M. MEIJER ⁵⁾ über einen als

- 1) Eine lineare Anordnung liegt im β -Toxicarol vor, das aus Toxicarol mit Alkalien erhalten wird, R.S.Cahn, R.F.Phipers & J.J.Boam, Soc. 1938, 513.
- 2) Mededeelingen van 's Lands Plantentuin te Buitenzorg, 7, 20 (1890)
- 3) Literatur vergl. die Arbeiten unter Anm. 4 und 5
- 4) Am.Soc.67, 1609 (1945)
- 5) R. 65, 835 (1946)

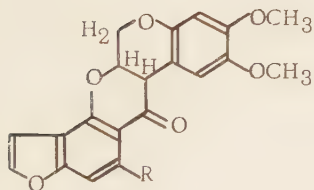
B



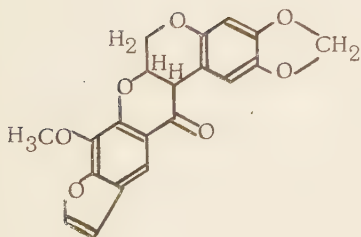
R = H Rotenon
R = OH Sumatrol



R₁ = H R₂ = H Deguelin
R₁ = H R₂ = OH Toxicarol
R₁ = OH R₂ = H Thephrosin



R = H Ellipton
R = OH Malaccol



Pachyrrhizon

Pachyrrhizon bezeichneten Inhaltstoff aus javanischen *Pachyrrhizus erosus*. Danach besass diese Verbindung die Bruttoformel $C_{20}H_{11-13}O_6 \cdot OCH_3$, den Smp. 248-250° (Zers.) und die spez. Drehung $[\alpha]_D = +95^\circ$ (Chloroform). MEIJER's Pachyrrhizon gab eine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid und lieferte ein Oxim. Das Vorliegen einer Rotenoidstruktur konnte durch charakteristische Reaktionen Bildung von Dehydropachyrrhizon und Pachyrrhizonon, Hydrolyse von Dehydropachyrrhizon zur Pachyrrhizonsäure - wahrscheinlich gemacht werden. Eine gesicherte Strukturformel für Pachyrrhizon konnte auf Grund dieser Ergebnisse noch nicht aufgestellt werden.

Eigene Versuche:

Zur Untersuchung kamen Samen von javanischem *Pachyrrhizus erosus* Urban (Papilionaceen), die Herr JR.J.A. NIJHOLT, Bogor/Java in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hatte.

In Anlehnung an das MEIJER'sche Verfahren wurde das gemahlene Samengut vorerst durch Perkolation mit Petroläther weitgehend entfettet und dann im Soxhlet mit Aceton extrahiert. Aus dem Acetonextrakt liess sich durch fraktioniertes Umkristallisieren und durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxyd in 0,08 % Ausbeute ¹⁾ eine Verbindung gewinnen, die zweifellos mit MEIJER's Pachyrrhizon identisch ist. Das in farblosen Nadeln kristallisierende Pachyrrhizon (I) schmilzt in der Pyrexkapillare bei ca. 250° unter Zersetzung, während nach der Methode von NORTON und HANSBERRY ²⁾ ein Schmelzpunkt von $272 \pm 2^\circ$ gefunden wird. Pachyrrhizon (I) ist optisch aktiv: $[\alpha]_D = +98^\circ$ (Chloroform). Die Rotenoid-Farbstests sind zum Teil nicht sehr ausgeprägt. Im Gegensatz zu MEIJER's Präparat gibt I keine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid. I besitzt auf Grund zahlreicher Analysen die Bruttoformel $C_{20}H_{14}O_7$, enthält eine Methoxylgruppe (ZEISEL), keinen aktiven Wasserstoff (ZEREWITINOFF) und keine C-Methylgruppe (KUHN - ROTH).

Trotz gewisser Unstimmigkeiten dürfte I mit MEIJER's Präparat und mit einer der Verbindungen von NORTON und HANSBERRY, nämlich "Compound II" übereinstimmen (Tabelle 1).

1) Bezogen auf das nicht entfettete Samengut.

2) Vergl. experimenteller Teil Seite 37.

Tabelle 1	Aussehen	Smp.	$[\alpha]_D$
Compound II (N & H)	farblose Nadeln	272°	O (Bzl) ¹⁾
Pachyrrhizon (M)		248-250°	+95° (Chlf)
Pachyrrhizon (diese Arbeit)		272° (250°) ²⁾	+98° (Chlf)

Tabelle 1	Meijer's Test	FeCl ₃ - Reaktion	Bruttoformel
Compound II (N & H)	+	nil	C ₁₉ H ₁₁ O ₆ ·OCH ₃
Pachyrrhizon (M)	+	braunrot	C ₂₀ H ₁₁ -13O ₆ ·OCH ₃
Pachyrrhizon (diese Arbeit)	+	nil	C ₁₉ H ₁₁ O ₆ ·OCH ₃

Die mit Pachyrrhizon ausgeführten Umsetzungen sind nachfolgend zusammengestellt (Seite 26). Die Anwesenheit einer Ketogruppe wurde durch die Darstellung eines Oxims III (Smp. 279°, Zers.) und eines Phenylhydrazons IV (Smp. 309°, Zers.) bestätigt. Ihre Enolisierbarkeit ergab sich aus der Bildung eines Acetates V (Smp. 148°), dessen U.V.-Absorptionsspektrum sich von jenem des Ausgangsmaterials stark und in typischer Weise unterscheidet (Fig. 1). Die im Spektrum von Pachyrrhizon-enolacetat (V) im langwelligeren Gebiet neu auftretende starke Absorptionsbande ist auf das dabei neu entstandene Stilbenchromophor zurückzuführen. Dieses scheint einen dominanten Einfluss auszuüben, denn die Spektren der Enolacetate von Rotenon und Toxicarol ³⁾ zeigen grosse Ähnlichkeit mit jenem von V. Dagegen unterscheiden sich die Spektren dieser drei Rotenoide selbst deutlich. Die U.V.-Absorptionsspektren der Rotenoid-Enolacetate scheinen demnach zum spektroskopischen Nachweis der Rotenoidstruktur geeignet zu sein.

Nach R.S. CAHN, R.F. PHIPERS und J.J. BOAM ⁴⁾ werden Rotenoide bei der Behandlung mit schwachen Alkalien nur an den Verknüpfungsstellen der Ringe B und C racemisiert. Pachyrrhizon (I) gab beim Erhitzen mit Natriumacetat in Methylcellosolve ein optisch inaktives ($\pm$) Pachyrrhizon (II). Dieser Befund sprach somit gegen die Anwesenheit weiterer Asymmetriezentren.

Rotenoide geben bei der Einwirkung milder Oxydationsmittel gelb gefärbte De-

- 1) Die von Norton & Hansberry festgestellte optische Inaktivität von "Compound II" spricht nicht gegen die Identität mit Pachyrrhizon, da die Drehungen von Rotenoiden in Benzol gegenüber den in Chloroform oder Aceton gemessenen stark nach links verschoben sein können, vgl. S.H. Harper, Soc. 1939, 1099; 1940, 309.
- 2) Vergl. experimenteller Teil Seite 39
- 3) Formeln vergl. Seite 23
- 4) Soc. 1938, 513

hydro-Verbindungen. Bei dieser Reaktion wird der Chromano-chromanon-Körper unter Elimination von zwei H-Atomen in ein Chromeno-chromon-System umgewandelt. Die dadurch im Ring B aktivierte Methylengruppierung kann durch stärkere Oxydationsmittel zur Ketogruppe aufoxydiert werden und es entstehen dabei tiefgelb gefärbte Chromono-cumarin-Derivate¹⁾. Entsprechende Verbindungen leiten sich auch vom Pachyrrhizon (I) ab. Das hellgelbe Dehydropachyrrhizon $C_{20}H_{12}O_7$ (VI) (Spektrum Fig. 2) konnte aus I durch Dehydrierung mit Jod oder Kaliumferricyanid erhalten werden. Das tiefgelb gefärbte Pachyrrhizonon $C_{20}H_{10}O_8$ (VII) (Spektrum Fig. 2) entstand bei der Oxydation mit Isoamylnitrit-Salzsäure in Eisessig-Chloroform.

Näheren Einblick in das Pachyrrhizonmolekül konnte bei der Einwirkung von heissen Alkalien auf I und seine Oxydationsprodukte gewonnen werden. Pachyrrhizon (I) selbst lieferte in kleiner Ausbeute die Abbausäure P (VIII) (Smp. 196° ; Spektrum Fig. 3). Dieser kommt, wie unten gezeigt wird, die Struktur einer 7-Methoxy-6-oxy-cumaron-5-carbonsäure zu. Auch bei der Alkalieinwirkung auf Pachyrrhizonon (VII) konnte VIII gefasst werden. Daneben entstanden in kleiner Menge höher molekulare Bruchstücke in Form der Phenole Pachyrrhizol und Pachyrrhol. Pachyrrhizol ($C_{18}H_{14}O_8$?, Smp. $212-213^{\circ}$, Spektrum Fig. 2), das bei der Anwendung starker Lauge gefasst wurde, konnte wegen der kleinen Menge nicht näher untersucht werden.

Pachyrrhol (IX) (Smp. $194-197^{\circ}$), das bei der Einwirkung verdünnter Alkalien resultierte, enthält 2 OH-Gruppen (ZEREWITINOFF) und eine Ketogruppe (Oxim vom Smp. $215-217^{\circ}$, Zers.). Der positive ZIMMERMANN-Test spricht für die Anwesenheit einer $-CO.CH_2-$ -Gruppierung. Die tief grünblaue Eisen (III)-chlorid-Reaktion sowie der positive WEYGAND-Test auf Keto-enol-Gruppierungen lassen auf das Vorhandensein eines o-Oxy-acetophenon-Restes schliessen. IX enthält noch die intakte Gruppierung der Abbausäure P, da diese beim oxydativen Abbau mit alkalischem Wasserstoffperoxyd gefasst werden kann. Das U.V.-Spektrum von IX ist kaum vom Pachyrrhizonospektrum verschieden (vergl. Fig. 2) und IX muss somit im wesentlichen das gleiche Chromophor wie I aufweisen. Bei der Methylierung von IX entstand in schlechter Ausbeute ein Monomethylaether X (Smp. $173-174^{\circ}$), der ebenfalls eine blaugüne Farbreaktion mit Eisen (III)-chlorid gibt. Diese Befunde über das Pachyrrhol können in der Partialformel C (vergl. Seite 31) zum Ausdruck gebracht werden. Die für die Farbreaktionen verantwortliche OH-Gruppe befindet sich am Ring D, während das zweite, saure und in X methylierte Hydroxyl am Ring A stehen muss. Die Gruppierung O_2CH_2 kann ihrer inerten Na-

1) in der Rotenoidreihe mit der Endung -onon gekennzeichnet.

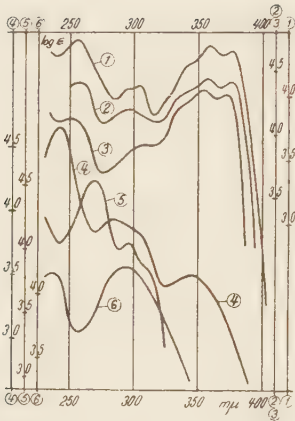


Fig. 1

- log ϵ -Werte 1 Pachyrrhizon-acetat (V) in Alkohol
rechts: 2 Diacetyl-toxicarol in Alkohol¹⁾
3 Acetyl-rotenon in Alkohol¹⁾
log ϵ -Werte 4 Pachyrrhizon (I) in Alkohol
links: 5 Toxicarol in Alkohol¹⁾
6 Rotenon in Alkohol¹⁾

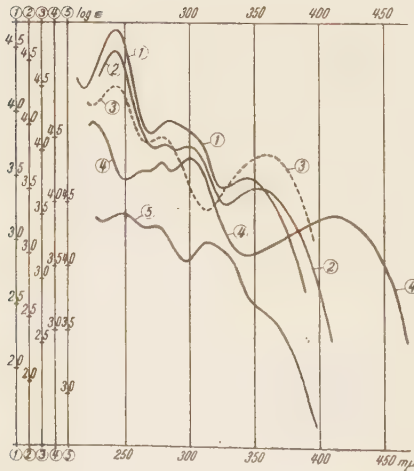


Fig. 2

- 1 Pachyrrhizon (I) in Alkohol
2 Pachyrrhol (IX) in Methylcellosolve
3 Pachyrrhizol in Alkohol
4 Pachyrrhizonon (VII) in Methylcellosolve
5 Dehydro-pachyrrhizon (VI) in Methylcellosolve

1) Vgl. R.S. Cahn, R.F. Phipers & J.J. Boam, Soc. 1938, 513.

IR.-SPEKTREN IN NUJOL

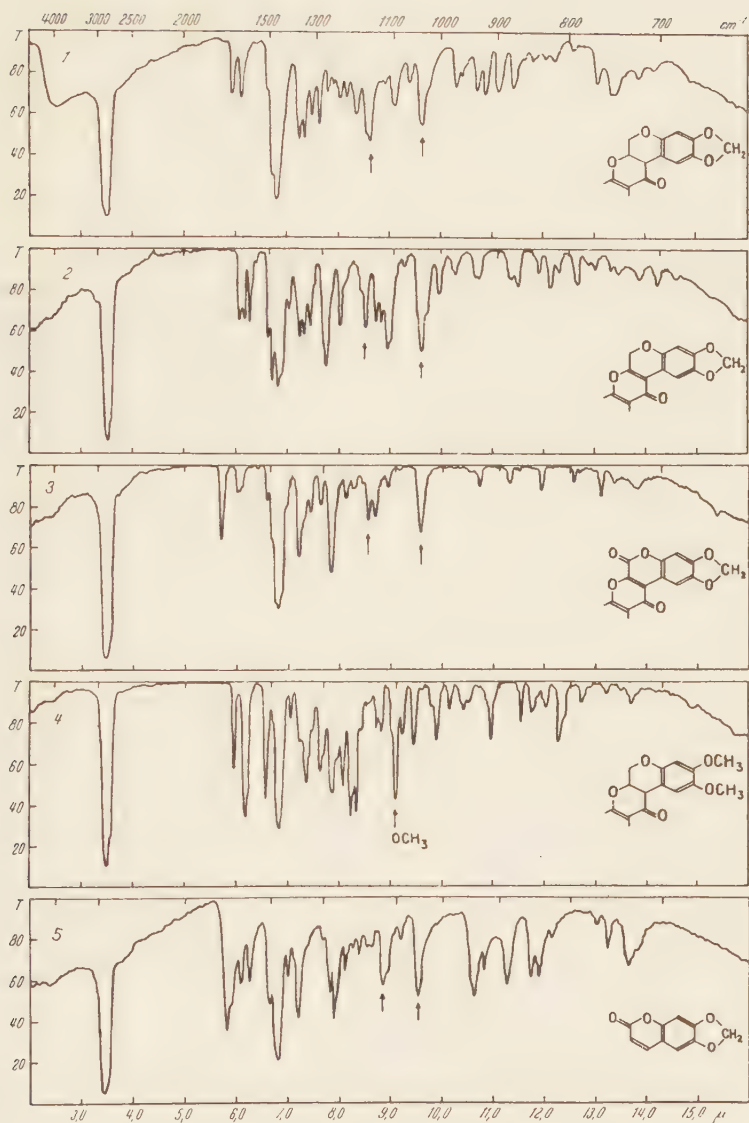


Fig. 3

- 1 Pachyrrhizon (I)
- 2 Dehydropachyrrhizon (VI)
- 3 Pachyrrhizonon (VII)
- 4 Rotenon
- 5 Ayapin

UV.-SPEKTREN

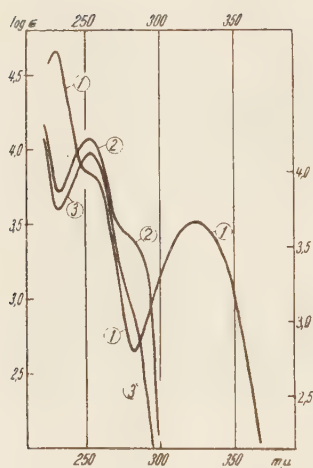


Fig. 4

log ϵ -Werte linker Masstab:

1 Abbausäure P (VIII) in Alkohol

2 6,7-Dimethoxycumaron (XV) in Alk.

log ϵ -Werte rechter Masstab:

3 4,6-Dimethoxycumaron (XVIb)

in Alkohol

IR.-SPEKTRUM

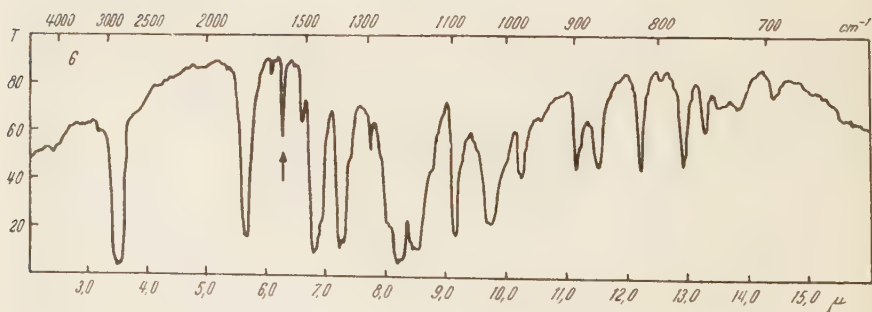
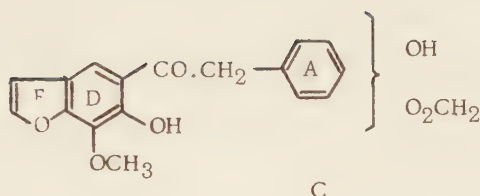


Fig. 5

3,6,7-Triacetoxy-cumaron (XXIV) in Nujol



tur wegen und aus biogenetischen und Analogiegründen nur eine Methylenedioxygruppierung darstellen. Ihr direkter analytischer Nachweis gelang nicht, da Versuche mit Phloroglucin-Schwefelsäure nach GAEBEL ¹⁾ nicht zu eindeutigen Resultaten führten. Dagegen wird die Annahme einer Methylenedioxygruppe durch die I.R.-Spektren ²⁾ weitgehend bestätigt (vergl. Fig. 4). Die Ring-geschlossene Gruppierung C-O-C-O-C zeigt nach H. TSCHAMLER und R. LEUTNER ³⁾ zwei Banden im Gebiet von 1136-1190 cm^{-1} bzw. bei 1040-1110 cm^{-1} . Die Spektren von Pachyrrhizon (I), Dehydropachyrrhizon (VI) und Pachyrrhizonon (VII) weisen solche ausgeprägte Banden bei 1160-1171 cm^{-1} bzw. 1036-1043 cm^{-1} auf. Dagegen fehlen sie im Spektrum von Rotenon (A). Im Ayapin (6,7-Methylenedioxy-cumarin) ⁴⁾ liegen die Banden für die Methylenedioxygruppe bei 1130 cm^{-1} und 1050 cm^{-1} . Die Banden bei ca. 865-882 cm^{-1} in den Spektren von Rotenon, Pachyrrhizon und seinen Abkömmlingen können einem 1,2,4,5-tetrasubstituierten Benzolkern zugeschrieben werden. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse und aus dem Vergleich der Eigenschaften und Entstehung von Pachyrrhol (IX) mit jenen von Derritol ⁵⁾, seinem Analogon aus Rotenon, kann für IX nur die angegebene Strukturformel (Seite 26) in Betracht gezogen werden. Versuche, den "oberen" Teil des Pachyrrhizonmoleküls in Form eines kleineren Bruchstückes zu fassen, waren bis jetzt nicht erfolgreich. Die aussichtsreich erscheinende Oxydation des Methylaethers X konnte wegen Materialmangel nicht in Angriff genommen werden.

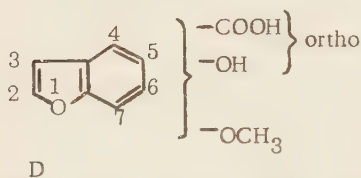
TH. M. MEIJER ⁶⁾ hatte bei der Hydrolyse von Dehydropachyrrhizon eine als

- 1) G.O. Gaebel, Arch. Pharm., 248, 225 (1910)
- 2) Für diese möchte ich Herrn Prof. H. Günthard (Zürich) auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.
- 3) M., 83, 1502, (1952)
- 4) E. Späth, P.K. Bose & J. Schläger, B., 70, 702 (1937)
- 5) A. Butenandt & W. McCartney, A 494, 17 (1932)
- 6) R., 65, 835 (1946)

Pachyrrhizonsäure bezeichnete Verbindung vom Smp. 200-201° (Eisen (III)-chlorid-Reaktion blau-grün) erhalten. Diese entsprach der Derrissäure ¹⁾ aus Rotenon (B) und ist demnach als a ²⁾ zu formulieren. Beim weiteren oxydativen Abbau von a erhielt er eine einbasische, methoxyhaltige Säure (Smp. 183-184°, violette Eisen (III)-chlorid-Reaktion), die im Gegensatz zu seiner Annahme nicht aus den Ringen A und B stammen kann, sondern wahrscheinlich mit der Abbausäure P (VIII) identisch ist.

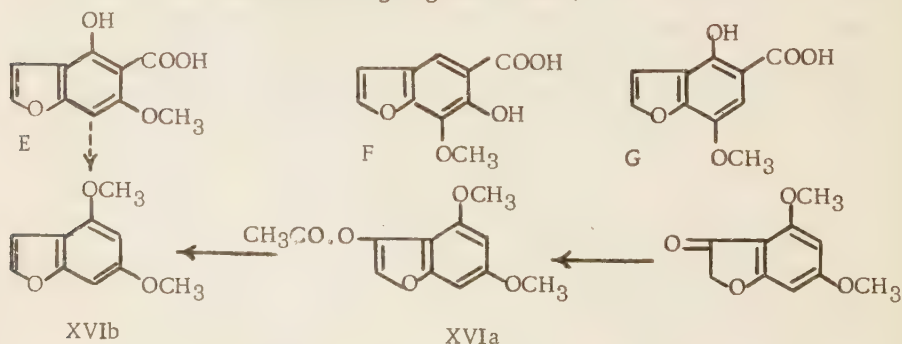
Die Konstitution der Abbausäure P (VIII):

VIII besitzt die Bruttoformel $C_{10}H_8O_5$, kristallisiert in farblosen, langgestreckten Prismen vom Smp. 196°, reagiert kongosauer, gibt eine intensiv blaue Farbreaktion mit Eisen (III)-chlorid, eine blau-violette Färbung mit dem GIBBS's-



schen Reagens und enthält eine nach ZEISEL bestimmbare Methoxylgruppe (U.V.-Spektrum Fig. 3). Bei der Methylierung von VIII entsteht der Methyläther XI (Smp. 130°), bei dem die obigen Farbreaktionen negativ ausfallen. Von den 5 O-Atomen der Abbausäure P

liegen somit 2 in Form einer Carboxyl-, eines als Methoxyl- und ein viertes als Hydroxyl-Gruppe vor. Die Funktion des fünften Sauerstoffatoms ergab sich beim oxydativen Abbau von VIII mit alkalischem Wasserstoffperoxyd. Es entstand Furan-2,3-dicarbonsäure, die in Form ihres Dimethylesters identifiziert wurde. Demnach besitzt VIII die Partialformel D (OH- und COOH-Gruppe müssen wegen der Eisen (III)-chlorid-Reaktion orthoständig angeordnet sein).



1) A. Butenandt & W. McCartney, A. 494, 17 (1932)

2) Vgl. Seite 26

Die Furandoppelbindung lässt sich leicht hydrieren. Aus dem Methylaether XI entsteht dabei das Cumaranderivat XII (Smp. 135°).

Alle bis anhin strukturell aufgeklärten, natürlichen Rotenoide mit drei Sauerstoff-Funktionen am Ring D, leiten sich in diesem Ring vom Phloroglucin ab. Deshalb und auf Grund der positiven GIBBS'schen Reaktion - die para-Stellung zum OH sollte frei sein! - konnte die Struktur E der 4-Oxy-6-methoxy-5-carbonsäure mit guten Gründen für VIII in Betracht gezogen werden. Die Abbausäure P (VIII) wurde deshalb decarboxyliert und das resultierende Phenol XIII als öliges Acetat XIV und als Methylaether XV vom Smp. 49° (Spektrum Fig. 3) charakterisiert. Das Pikrat von XV schmilzt bei 63°. Falls die postulierte Strukturformel E zutrifft, musste es sich beim Methylaether XV um 4,6-Dimethoxy-cumaron (XVib) handeln. Diese Verbindung war schon früher von R. T. FORSTER und A. ROBERTSON ¹⁾ dargestellt worden (Oel; Smp. des Pikrates 95°). Sie erhielten daraus beim Hydrieren ein bei 52° schmelzendes 4,6-Dimethoxy-cumaran. Diese letztere Verbindung, jedoch mit dem Smp. 109°, wollen auch H. F. DEAN und M. NIERENSTEIN ²⁾ nach WOLFF-KISHNER aus 4,6-Dimethoxy-cumaron erhalten haben. Um jede Unsicherheit auszuschliessen wurde deshalb 4,6-Dimethoxy-cumaron (XVib) auf dem oben skizzierten neuen Weg dargestellt. Seine Eigenschaften (U.V.-Spektrum vergl. Fig. 3) stimmen mit dem Produkt von FORSTER und ROBERTSON überein. Das aus der Abbausäure P (VIII) erhaltene Dimethoxy-cumaron XV war jedoch eindeutig verschieden von XVib und bei VIII konnte es sich somit nicht um einen Phloroglucinabkömmling handeln.

Von den vielen, möglichen Strukturisomeren der Formel D, die sich entweder vom Pyrogallol oder vom Oxyhydrochinon ableiten, kamen jetzt in erster Linie zwei in Frage: Formel F und G; denn OH- und COOH-Gruppe mussten orthoständig angeordnet sein und im weiteren konnte der Furansauerstoff aus biogenetischen Gründen paraständig zum Carboxyl angenommen werden. In der Folge wurde deshalb versucht, Anhaltspunkte für das Vorliegen einer dieser beiden Strukturen zu finden. Ein systematischer Abbau kam wegen Materialmangel nicht in Frage.

Aus einigen mg Abbausäure P wurden beim Erhitzen mit Pyridiniumchlorid im Hochvacuum in Spuren eine Verbindung XVII, sehr wahrscheinlich die entmethylierte Abbausäure P darstellend ³⁾ und einige Kristalle eines offenbar entmethylier-Decarboxylierungsproduktes erhalten: XVIII. Beide Verbindungen zeigten eindeutig

1) Soc. 1939, 921.

2) Am. Soc. 46, 2798 (1924)

3) Vergl. die recht ähnlichen Eigenschaften von 6,7-Dioxy-cumaran-5-carbonsäure (XXIII)

positive Farbreaktionen mit dem WEYGAND'schen Endiol-Reagens. Mit Eisen (III)-chlorid gab die erstere (XVII) eine blau-violette Farbreaktion, das Phenol XVIII eine schwarzbraune Fällung. Diese Ergebnisse deuteten auf die Anwesenheit von zwei benachbarten OH-Gruppen und für die Abbausäure P (VIII) war jetzt an erster Stelle die oben diskutierte Strukturformel F in Betracht zu ziehen. Diese konnte dann auch durch synthetische Versuche verifiziert werden (vergl. nachfolgende Zusammenstellung).

6,7-Dioxycumaran (XX), das nach der Vorschrift von E. SPÄTH und M. PAILER¹⁾ aus 6,7-Dioxycumaranon-(3) erhalten worden war, gab bei der Methylierung mit Dimethylsulfat den flüssigen Dimethyläther XXII. Dieser liess sich mit Palladium-Norit in schlechter Ausbeute dehydrieren. Das dabei entstandene 6,7-Dimethoxycumaron war identisch mit dem aus VIII erhaltenen Abbauprodukt XV (Smp., Misch-Smp., Pikrate).

Bei der Carboxylierung mit Kaliumhydrogencarbonat in Glycerin erhielt man aus 6,7-Dioxycumaran (XX) eine Carbonsäure XXIII (Smp. 216-218°: blaue FeCl_3 -Reaktion) der man gemäss Eigenschaften und Entstehungsweise die Struktur der 6,7-Dioxycumaran-5-carbonsäure zuschreiben muss²⁾. Der Dimethyläther dieser Säure war identisch mit dem Abbauprodukt XII. der Abbausäure P kommt somit die Strukturformel VIII zu.

Bei der Acetylierung von 6,7-Dioxycumaranon-(3) (XIX) mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid in Pyridin entstand ein Acetat vom Smp. 105°, das auch unter stärksten Acetylierungsbedingungen nicht mehr weiter verändert wurde. Dieser Verbindung hatten W. FEUERSTEIN und K. BRASS die Konstitution des 6,7-Diacetoxycumaranons (XXVI) zugeordnet, während das gleiche Produkt von J.S.H. DAVIES und T. DEEGAN⁴⁾ als 3,6,7-Triacetoxycumaron (XXIV) beschrieben wurde. Diese letztere Auffassung konnte nun durch das I.R.-Spektrum und die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen gestützt werden. Im I.R.-Spektrum von XXIV (vergl. Fig. 5) sind nur die $\nu(\text{C=O})$ -Banden der Enol- und Phenolacetat-Reste enthalten. Dagegen fehlt die $\nu(\text{C=O})$ -Bande des Cumaran-3-ons⁵⁾. Ferner findet man eine deutliche $\nu(\text{C=C})$ -Bande bei $6,30\mu$, für die die Doppelbindung in der Gruppierung $-\text{O}-\text{CH}=\text{C}(-\text{AR})(-\text{O}-)$ ver-

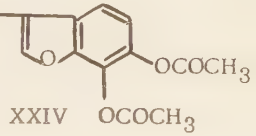
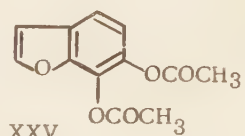
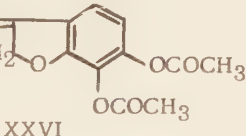
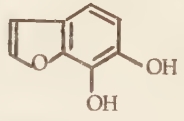
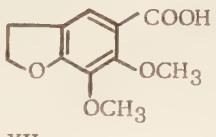
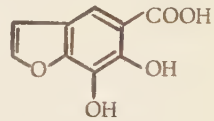
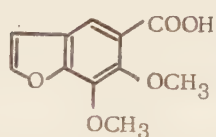
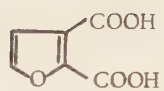
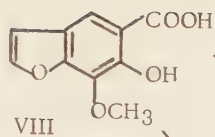
1) B. 69, 767, (1936)

2) A. Praxmarer, M. 27, 1199 (1906); K. Brunner, A. 351, 313 (1907)

3) B. 37, 817 (1904); die für Mono-, Di- und Triacetat berechneten C H-Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

4) Soc. 1950, 3202.

5) H. Schmid & A. Ebnöther, Helv. 34, 1982 (1951)



antwortlich sein dürfte. Beim vorsichtigen Acetylieren von XIX entstand in guter Ausbeute ein Acetat vom Smp. 137⁰, dem gemäss ZEREWITINOFF-Bestimmung (gef. 1/4 akt. H) ¹⁾ die Struktur des 6,7-Diacetoxycumaranons (XXVI) zukommen dürfte. Diese Verbindung hatten schon DAVIES und DEEGAN als Nebenprodukt bei der Darstellung von XXIV erhalten. Beim Nachacetylieren von XXVI erhielt man quantitativ das Triacetat XXIV.

3-Acetyl-Cumarone können durch Anlagerung von 1 Mol Wasserstoff und anschließende Essigsäureabspaltung in Cumarone übergeführt werden ²⁾. Aus XXIV entstand auf diesem Wege 6,7-Diacetoxycumaron (XXV). Alkalische Verseifung unter peinlichem Sauerstoffausschluss lieferte schliesslich 6,7-Dioxcumaron (XVIII), das man auch als Abbauprodukt aus VIII erhalten hatte.

Gemäss den nun vorliegenden Ergebnissen ist dem Pachyrrhizon die Strukturformel I zuzuweisen. Eine Unsicherheit besteht noch in der Lage der Methylenedioxy-Gruppe am Ring A. Die hier bevorzugte Placierung ergibt sich aus der Deutung der I.R.-Spektren und aus Analogiegründen.

1) Cumaran-3-one geben bei der Zerewitinoff-Bestimmung etwas "aktiven H", vgl. Helv. 34, 1982 (1951)

2) vgl. z.B. W. Gruber & F.E. Hoyos, M. 80, 303 (1949)

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Isolierung des Pachyrrhizons und Abbauprobungen

Alle Schmelzpunkte wurden, soweit nichts anderes angegeben ist, auf dem Koflerblock bestimmt. Die Schmelzpunkte des Pachyrrhizons und seiner Abkömmlinge hat man in Pyrexkapillaren in üblicher Weise oder nach dem Spezialverfahren von L.B. NORTON und R. HANSBERRY ¹⁾ ausgeführt. Bei diesem Verfahren, in der Folge als "SM" bezeichnet, wird das mit der Substanz beschickte Schmelzpunktsröhrchen aus Pyrexglas in den Heizblock bei solchen Temperaturen eingeworfen, dass bei einer Temperatursteigerung von 2° pro Min. die Substanz genau innerhalb 30 Sek. durchschmilzt. Die Schmelzpunkte, nach dieser Methode bestimmt, sind im allgemeinen auf $\pm 2-3^{\circ}$ reproduzierbar.

Die Drehungen sind im 1 dm Rohr bestimmt worden.

1. Isolierung des Pachyrrhizons.

16,8 kg gemahlener javanischer Samen von *Pachyrrhizus erosus* Urban (Papilionaceae) (Yambean) wurden mit Petroläther perkoliert. In den Petroläther gingen 3,8 kg fettige Öle. Das extrahierte Material wurde erneut gemahlen (Mahlverlust 0,3 kg) und die 12,7 kg Samen wieder mit Petroläther perkoliert, wobei weitere 0,2 kg fettiges Öl extrahiert wurden. Die ursprünglichen Samen enthielten demnach 24 % Fett. Das verbleibende Samenmaterial (12,5 kg) enthielt noch 0,8 % Fett. Zur Entfettung wurden insgesamt 100 kg Petroläther verwendet. Perkulationsdauer: 12 mal 24 Stunden.

9,23 kg entfettetes Samenmaterial hat man in vier Portionen zu 2,3 kg während 100 Stunden mit Aceton kontinuierlich extrahiert. In das Aceton gingen insgesamt 750 g Material.

Die vier Extrakte (je 1,1-1,3 l rotbraune Lösung) liess man mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit wenig Aceton und viel Äther-Petroläther-Gemisch nachgewaschen und ge-

1) Am.Soc. 67, 1609 (1945).

trocknet. Aus den vier Extrakten gewannen wir insgesamt 38 g eines gelblich-weissen Kristallisates = Fraktion I. Die Mutterlaugen wurden allmählich so weit eingedampft, als sich noch krist. Fraktionen ausschieden: 15 g Fraktion II. Die letzten Mutterlaugen lieferten nach dem Eindampfen zur Trockene 695 g amorphe, braune Rückstände (Fraktion III). Auf die Untersuchung der Fraktionen II und III, die nurmehr wenig Pachyrrhizon enthalten, werden wir in einer späteren Arbeit zurückkommen.

Fraktion I. 37 g Substanz wurden zuerst erschöpfend mit tiefsiedendem Petroläther zur Entfernung von fettigen Begleitstoffen extrahiert (5 g Oel). Anschließend haben wir das Kristallgemenge im Soxhlet 5 Stunden mit Chloroform extrahiert. In das Lösungsmittel ging Fraktion IA. Dann wurde noch für 8 Stunden mit Chloroform ausgezogen: Fraktion IB. Der Rückstand (8,96 g) war bis auf 130 mg in Methanol löslich und bestand zum grossen Teil aus Zucker.

Durch allmähliches Einengen der in Chloroform gelösten Fraktion IA erhielt man vier Kristall-Fraktionen. Die dritte Kristall-Fraktion wurde nochmals aus Chloroform umgelöst und die Spitze mit den beiden ersten Kristall-Fraktionen vereinigt (IA¹). Diese Fraktion IA¹ lieferte durch fraktioniertes Umlösen aus Aceton (Soxhlet) 10,37 g rohes Pachyrrhizon. Daneben erhielt man aus Fraktion IA 7,42 g Kristallgemenge, das später näher untersucht werden soll.

Aus Fraktion IB wurden durch fraktioniertes Einengen der Chloroform-Lösung drei Kristallfraktionen gewonnen (3,61 g; 0,68 g; 0,56 g). Die erste bestand zum grossen Teil aus "Verbindung I"¹). Die anderen sind bisher noch nicht weiter untersucht worden.

2. Reinigung von Pachyrrhizon (I):

Das Rohprodukt war noch im wesentlichen durch "Verbindung I" und einen gelben Begleitstoff verunreinigt. Man löste das fein zerriebene Produkt in 100 Volumenteilen siedenden Dichlormethans und filtrierte nach längerem Kochen ab. (Der unlösliche Rückstand bestand zum grossen Teil aus "Verbindung I"). Die Lösung wurde nun über der 50-fachen Menge neutralem, bei 100° getrocknetem Aluminiumoxyd filtriert und mit Dichlormethan nachgewaschen. Durch Einengen des Eluats erhielt man bereits recht reines Pachyrrhizon in farblosen Nadeln, die aus verschiedenen Lösungsmitteln wie Aceton, Benzol und Eisessig umkristallisiert wurden. Pachyrrhizon lässt sich auch aus Cyclohexanon, Methylcellosolve, Tetra-

1) "Compound I" von L.B.Norton & R.Hansberry, Am.Soc. 67, 1609 (1945), vgl. Seite 39

hydrofuran und Essigester umlösen. Dagegen ist es unlöslich in Wasser, in Petrol-äther, Aether und den einfachen Alkoholen. Zum Umlösen dürfen nur peroxyd-freie Lösungsmittel Verwendung finden. Das Analysenpräparat zeigte folgende Schmelzpunkte:

offenes Weichglasröhrchen:	232-240° (starke Zersetzung)
evakuiertes Pyrexröhrchen:	250-251±3° (Zersetzung)
SM :	272±2° (ohne Zersetzung)

Zur Analyse wurden Pachyrrhizonpräparate aus verschiedenen Aufarbeitungen entweder bei 100° während 6 Stunden über P₂O₅ im Hochvakuum getrocknet oder bei 180-200° (Luftbadtemperatur) bei 0,01 mm sublimiert.

C ₂₀ H ₁₄ O ₇	Ber. C 65,55	H 3,85	OCH ₃ 8,47 %
(366,11)	Gef. " 65,57	" 3,62	" 8,72 %
	" 65,66	" 4,01	" 8,75 %
	" 65,43	" 3,87	" 8,71 %
	" 65,71	" 3,95	" 8,62 %

Die Substanz gab nach ZEREWITINOFF 0,00-0,04 % aktiven Wasserstoff und nach KUHN-ROTH Spuren von leicht flüchtigen Säuren. Hydroxyl- und C-Methylgruppen liegen im Pachyrrhizon daher nicht vor.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 100^{\circ} \text{ (c = 0,39; Chloroform)}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{16} = + 96^{\circ} \text{ (c = 0,27; Chloroform)}$$

Farbteste: Eisen(III)-chlorid-Reaktion: nil; DURHAM-Test ¹⁾: Die hellrote Lösung von Pachyrrhizon in konz. Salpetersäure schlägt auf Zusatz von konz. Ammoniak nach braunrot um (nicht typisch). Qualitativer DURHAM-Test in der Ausführungsform von H.A. JONES und CH.M. SMITH ¹⁾: nil, wie mit Tephrosin und Toxicarol. Qualitativer ROGERS-CALAMARI-Test ²⁾: intensiv blau. Die hellrote Lösung von Pachyrrhizon in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Nitrit braunrot. Pachyrrhizon ist in wässriger Lauge, selbst beim Erwärmen, unlöslich. Zusatz von Alkohol bewirkt Lösung unter Rotfärbung.

UV-Absorptionsspektrum von Pachyrrhizon siehe theoretischer Teil.

3. "Verbindung I":

Die Kristalle aus der ersten Fraktion aus Fraktion IB sind in den gebräuchlichen

1) Ind.Eng.Chem., Anal.Ed. 5, 75 (1953) vgl. S.H.Harper, Soc. 1939, 110.

2) H.D.Rogers & J.A.Calamari, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed. 8, 135 (1936)

organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Ein Teil der Substanz wurde aus Isophoron, o-Dichlorbenzol und Methylcellosolve umgelöst. Zur Analyse wurde zweimal bei 200-210° (Luftbad) unter 0,005 mm als fast farblose Kristalle sublimiert. Im Weichglasröhrchen zersetzte sich die Substanz bei etwa 330°. Smp. nach SM: 355°.

Gef. C 67,45; 67,82; H 3,50; 2,79%; kein Methoxyl.

Die Lösung in Methylcellosolve fluoresziert im U.V. intensiv blau.

4. Pachyrrhizon-Oxim¹⁾ (III):

100 mg Pachyrrhizon, 150 mg wasserfreie Soda, 200 mg Hydroxylamin-hydrochlorid in 10 ml absolutem Pyridin wurden 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Anschliessend goss man in Wasser, schüttelte mit Aether aus und dampfte den gründlich mit Wasser gewaschenen Aetherextrakt nach dem Trocknen ein. Den Rückstand hat man mehrmals aus Essigester-Alkohol umgelöst. Smp. 267-268° (Zersetzung)^{a)} bzw. 279+3° (Zersetzung) SM. Zur Analyse wurden 4 Stunden bei 120° über P₂O₅ im Hochvakuum getrocknet.

C ₂₀ H ₁₅ O ₇ N	Ber. C 62,97	H 3,97	N 3,68	OCH ₃ 8,14 %
(381,13)	Gef. " 62,46	" 4,03	" 3,45	" 8,69 %
	" " 63,14	" 4,02	" 3,27	
	" " 62,99	" 4,05	"	" 8,24 %

5. Pachyrrhizon-Phenylhydrazon (IV):

100 mg Pachyrrhizon hat man mit 15 ml Alkohol, 1 ml frisch destilliertem Phenylhydrazin und 1 ml Eisessig 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die rote Lösung wurde im Vakuum eingeeengt und anschliessend mit Wasser verrieben. Das nach dem Umlösen aus Essigester-Alkohol anfallende Produkt enthielt aber noch etwas Ausgangsmaterial und wurde deshalb in 5 ml Essigester, 5 ml Alkohol und 0,3 ml Eisessig nochmals mit 0,5 ml Phenylhydrazin umgesetzt. Nach dem Umlösen aus Essigester-Alkohol schmolzen die gelblichen Nadelchen bei 270° (Zers.)^{b)} bzw. 309+3° (Zers. SM). Zur Analyse wurde mehrere Stunden bei 120° im Hochvakuum getrocknet.

C ₂₆ H ₂₀ O ₆ N ₂	Ber. C 68,39	H 4,42	N 6,14	OCH ₃ 6,80 %
(456,18)	Gef. " 68,39	" 4,52	" 5,68	" 6,92 %
			" 6,16	

1) Vgl. Th.M.Meijer, R 65, 835 (1946)

a) Pyrexkap. Einwurf bei 260°. Heizgeschw. 2°/Min.

b) offene Pyrexkap. Einwurf 250°.

6. Pachyrrhizon-acetat (V):

100 mg Pachyrrhizon wurden mit 2 ml reinem Essigsäureanhydrid und 300 mg wasserfreiem Natriumacetat 5 Std. unter Feuchtigkeitsausschluss zum Sieden erwärmt. Anschliessend wurde im Vakuum eingedampft, mit Wasser versetzt und das Rohprodukt aus Alkohol-Wasser (Norit), Benzol-Petroläther und noch zweimal aus Methanol umgelöst. Hellgelbe Nadelchen vom Smp. 147-148°. Das Präparat ist im Hochvakuum unzersetzt sublimierbar. Zur Analyse wurde bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{22}H_{16}O_8$	Ber. C 64,68	H 3,95	OCH_3 7,60 %
(408,13)	Gef. " 64,68	" 4,03	" 7,71 %

U.V.-Spektrum siehe theoretischer Teil.

7. (-)-Pachyrrhizon (II):

200 mg (+)-Pachyrrhizon hat man in 10 ml Methylcellosolve mit 600 mg wasserfreiem Natriumacetat 1 Stunde unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Die tiefrote Lösung wurde nach dem Versetzen mit Wasser gründlich mit Chloroform ausgeschüttelt. Das aus der Chloroformlösung erhaltene Rohprodukt wurde in Dichlormethan über 7 g neutralem Aluminiumoxyd (Aktivität II-III) filtriert und aus Aceton Aether umgelöst. Smp. 250° (Zers. Sintern ab 245°) bzw. 265±2° (SM). Zur Analyse wurden die farblosen Nadeln 5 Stunden bei 130-150° im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet.

$C_{20}H_{14}O_7$	Ber. C 65,57	H 3,83 %	Gef. C 65,34	H 4,19 %
(366,11)	$[\alpha]_D^{16} = 0,00 \pm 5^0 \text{ (c = 0,4; Chloroform)}$			

8. Dehydropachyrrhizon (VI):

a) Dehydrierung mit Jod: Eine siedende Lösung von 100 mg Pachyrrhizon und 200 mg wasserfreiem Natriumacetat in 4 ml Methylcellosolve wurde tropfenweise mit einer 10-proz. alkoholischen Jodlösung bis zum Auftreten einer permanenten Gelbfärbung (0,9 ml) versetzt. Man hielt noch 15 Minuten am Sieden, kühlte ab, versetzte mit Wasser und filtrierte das Reaktionsprodukt ab. Zur Reinigung wurde aus Methylcellosolve, Cyclopentanon (Norit) und Chloroform umgelöst. Hellgelbe Würfel, die unter vorhergehendem Sintern und Zersetzung bei 259-261° (trübe, sich z.T. wieder verfestigende Schmelze) schmolzen ^{a)}

a) Hochevakuierte Pyrexkap.

$C_{20}H_{12}O_7$	Ber. C 65,92	H 3,32	OCH_3 8,51 %
(364,10)	Gef. " 65,75	" 3,35	" 7,02 %

b) Dehydrierung mit Kaliumferricyanid: 200 mg Pachyrrhizon wurden in 20 ml Methylcellosolve-Wasser 10:3-Gemisch homogenisiert und dann in der Siedehitze mit einer heissen Lösung von 400 mg Kaliumferricyanid in 26 ml Methylcellosolve-Wasser 10:3-Gemisch versetzt. Die stark gerührte, fast klare Lösung wurde nun alle 2 Minuten mit 0,1 ml einer Lösung von 306 mg Kaliumhydroxyd in 10 ml Methylcellosolve-Wasser 10:3-Gemisch versetzt. Nach 23 Zugaben wurde noch einige Minuten weiter erhitzt, abgekühlt und mit Wasser versetzt. Der ausgeschiedene braunrote Niederschlag wurde über Hyflo-Supercel abfiltriert. Nach dem Trocknen wurde das Supercel im Extraktor mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Einengen des Chloroformauszuges erhielt man 120 mg rote Prismen, die bei 200-220° (Luftbadtemperatur) und 0,01 mm sublimiert wurden (ziemlich viel Rückstand). Nach nochmaliger Sublimation schmolzen die gelben Prismen unscharf und unter Zersetzung bei 260°^{a)} (trübe Schmelze) bezw. bei 265±2° (Zers. SM).

Zur Analyse gelangte das sublimierte Präparat.

$C_{20}H_{12}O_7$	Ber. C 65,92	H 3,32	OCH_3 8,15 %
(364,10)	Gef. " 65,48	" 3,13	" 8,24 % ^{b)}

UV-Spektrum siehe theoretischer Teil.

9. Pachyrrhizonon (VII):

1 g Pachyrrhizon hat man in einem Gemisch von 20 ml Eisessig und 20 ml Chloroform homogenisiert, 3 ml frisch destilliertes Isoamylnitrit¹⁾ zugefügt und unter kräftigem Rühren und Eiskühlung im Verlauf von 8 Std. mit 2,2 ml konz. Salzsäure in 3 ml Eisessig tropfenweise versetzt. Nach dem Stehen im Eisschrank über Nacht wurde abgesaugt (0,5 g) und das Rohprodukt mit Chloroform und Methylcellosolve ausgekocht. Das sehr schwer lösliche Pachyrrhizonon wurde aus viel Cyclopentanon umgelöst. Tiefgelbe Nadeln, die durch Trocknen nicht ganz vom Lösungsmittel befreit werden konnten. Das Analysenpräparat wurde deshalb bei 200-220° (Luftbadtemperatur) unter 0,001 mm sublimiert. Smp. nach vorgängigem Sintern 321-322° (Zers.)^{c)} bezw. 343±2° (SM; ohne merkliche Zersetzung).

- Hochevakuierte Pyrexkap. In einer offenen Kap. färbt sich die obere Schicht durch Einwirkung des Luftsauerstoffes alsbald schwarz.
- Zeiselbestimmung mit Zusatz von Essigsäureanhydrid.
- Offene Pyrexkap. Einwurf bei 300°. Heizgeschwindigkeit 2°/Min.
- Vorversuche mit Selendioxyd schienen nicht vielversprechend zu verlaufen.

Pachyrrhizonon löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief blauvioletter Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt unverändertes Pachyrrhizonon aus.

$C_{20}H_{10}O_8$	Ber. C 63,48	H 2,67	OCH_3 8,20 %
(378,08)	Gef. " 63,60	" 2,93	" ..
	" 63,49	" 3,09	" 7,14 % a)
	" 63,57	" 3,01	" 8,25 % a)

UV-Spektrum siehe theoretischer Teil.

10. Abbausäure P aus Pachyrrhizon:

200 mg Pachyrrhizon wurden homogenisiert und mit 10 ml einer Lösung von 5 g Kalilauge in 100 ml Alkohol Wasser 9:1 Gemisch unter Rühren und Sauerstoff-ausschluss 3 1/2 Std. zum Sieden erhitzt. Sobald die Siedetem. erreicht war, trat Lösung ein. Anschliessend wurde mit Wasser verdünnt, mit Kochsalz gesättigt und erschöpfend mit Aether-Chloroform (4:1) ausgeschüttelt (Fraktion N). Die wässrige Phase wurde dann auf kongosaure Reaktion eingestellt und mit dem Aether-Chloroform-Gemisch gründlich ausgeschüttelt. Diesen Auszug hat man mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Die organische Phase enthielt phenolische Anteile (Fraktion P), während aus dem Bicarbonatauszug nach Ansäuern und Ausziehen mit Aether-Chloroform Säuren erhalten wurden (Fraktion S).

Die dunkel gefärbte Fraktion N lieferte durch Hochvakuumdestillation bei 180-250° (Luftbadtemperatur) nur sehr wenig eines gelben Oeles; der Hauptteil verharzte. Auch aus der Fraktion P konnte kein einheitlicher Stoff gewonnen werden; auch hier verharzte der Hauptteil bei der Hochvakuumdestillation (190-240°).

Die Fraktion S lieferte nach dem Eindampfen einen braunroten Rückstand, der zuerst in Acetonlösung mit Norit behandelt und dann bei 110-120° (Luftbadtemperatur) unter 0,005 mm destilliert wurde. Das Sublimat (40 mg) lieferte nach dem Umlösen aus Aether-Petroläther unter Druck, aus Aceton-Wasser und nochmaliger Hochvakuumsublimation farblose Prismen vom Smp. 196°.

$C_{10}H_8O_5$	Ber. C 57,67	H 3,88	OCH_3 14,91 %
(208,06)	Gef. " 57,53	" 4,02	" 14,71 %

Eisen(III)-chlorid-Reaktion (in wässrigem Alkohol) intensiv blau. GIBBS'sche Reaktion¹⁾; blaviolett, WEYGAND-Test²⁾ mit Titan(III)-chlorid, Me-

a) Zeiselbestimmung unter Zusatz von Essigsäureanhydrid; ohne Essigsäureanhydrid wurden wegen der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit des Pachyrrhizonons zu tiefe Werte gefunden.

1) H.D.Gibbs, J.Biol.Chem. 72, 649 (1927)

2) F.Weygand & E.Csendes, B 85, 45 (1952)

thanol und Pyridin: gelb wie bei Salicylsäure. UV-Spektrum siehe theoretischer Teil.

11. Methyläther der Abbausäure P (XI):

60 mg Abbausäure P wurden unter Sauerstoffausschluss in 1 ml 16-proz. Natronlauge gelöst, mit 0,2 ml Dimethylsulfat und dann unter Rühren bei 60-70° abwechselungsweise alle 5-10 Minuten mit je 0,25 ml 16-proz. Natronlauge und 0,05 ml Dimethylsulfat versetzt. Nach 15 Zugaben setzte man noch 0,5 ml Lauge zu und hielt weitere 1 1/2 Std. auf 60-70°. Nach dem Ansäuern liess man über Nacht im Eisschrank stehen, saugte den Methyläther ab (55 mg Blättchen) und reinigte durch Umkristallisieren aus Aether und Aether-Petroläther unter Druck und durch Hochvakuumdestillation (120-130°; Luftbadtemperatur; 0,05 mm). Smp. der farblosen Nadelchen 130-130,5°.

$C_{11}H_{10}O_5$	Ber.	C 59,44	H 4,54	OCH_3 27,94 %
(222,08)	Gef.	" 60,01	" 4,75	" 27,78 %
		" 59,44	" 4,49	

Keine Eisen (III)-chlorid- und GIBBS'sche Farbreaktion.

12. Hydrierung des Abbausäure P-Methyläthers:

30,50 mg Substanz in 3 ml Eisessig wurden mit 10 mg vorhydriertem Platin-oxyd bei 26° und 722 mm Druck mit Wasserstoff geschüttelt. Nach der Aufnahme von 4,08 ml (1,15 Mol) Wasserstoff wurde die Hydrierung unterbrochen und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde unter Abtrennung eines kleinen öligen Vorlaufes bei 120-130° (Luftbadtemperatur) unter 0,05 mm destilliert und aus Aether unter Druck, Aceton-Wasser und nochmals Aether umgelöst. Die farblosen, langgestreckten Prismen (22 mg) (XII) schmolzen konstant bei 134,5-135,5°. Keine Eisen (III)-chlorid-Reaktion. Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum destilliert.

$C_{11}H_{12}O_5$	Ber.	C 58,90	H 5,40	OCH_3 27,69 %
(224,10)	Gef.	" 58,60	" 5,41	" 27,31 %

Die Identität obiger analytischer Säure mit synthetisch bereiteter 6,7-Dimethoxy-cumaran-5-carbonsäure ¹⁾ folgt aus der Mischprobe und aus dem gleichen Schmelzverhalten ihrer eutektischen Gemische mit einer dritten Substanz:

1) Vgl. Seite 52

Smp. der eutektischen Gemische

Smp.	Substanz	Analyt. Säure	6,7-Dimethoxy-cumaran-5-carbonsäure 134,5-135,5 ⁰
134,5-135,5 ⁰	Analytische Säure		
134,5-135,5 ⁰	6,7-Dimethoxycumaran-5-carbonsäure	134,5-135,5 ⁰	-
130-130,5 ⁰	Abbausäure-P-methyläther	119-133 ⁰	118-133 ⁰

13. Decarboxylierung der Abbausäure P, Acetylierung und Methylierung des entstandenen Phenols:

70 mg Substanz wurden in einem Glasröhrchen 15 Min. auf 250-270⁰ (Metallbad) erhitzt ¹⁾. Es trat sofort CO₂-Entwicklung ein. Durch Hochvakuumdestillation bei 60-80⁰ erhielt man 16,6 mg eines phenolisch riechenden, farblosen Oeles. Der Destillationsrückstand bestand aus wenig Ausgangsmaterial und Harzen.

Das rohe Phenol aus je dreimal 10 mg Abbausäure P wurde mit 0,5 ml frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 4 Std. zum Sieden erhitzt. Destillation bei 0,01 mm und 60-70⁰ (Luftbadtemperatur) lieferte ein farbloses Oel, das zur Analyse unter Abtrennung eines kleinen Vor- und Nachlaufes nochmals destilliert wurde.

C ₁₁ H ₁₀ O ₄	Ber. C 64,02	H 4,89	OCH ₃ 15,04 %
(206,08)	Gef. " 63,98	" 5,04	" 14,83 %

Es handelt sich um das 6-Acetoxy-7-methoxy-cumaron (XIV).

In einem weiteren Versuch wurden 16,6 mg rohes Phenol aus der Abbausäure P mit 1 Tropfen Methanol und überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung 1 1/2 Tage bei 20⁰ stehen gelassen. Nach dem vorsichtigen Eindampfen erhielt man durch Destillation bei 60-70⁰ (Luftbadtemperatur) und 0,05 mm ein farbloses Oel, das nochmals unter Abtrennung eines kleinen Vor- und Nachlaufes destilliert und hierauf mit einer gesättigten Lösung von 40 mg Pikrinsäure in Methanol versetzt wurde. Beim Einengen mittels Aufblasen von Stickstoff erhielt man rote Nadeln, die noch zweimal aus sehr wenig Methanol unter Kühlung auf -20⁰ umgelöst wurden. Smp. 62,5-63,5⁰ (geringe Reste verschwanden erst bei 90⁰). Mischprobe mit dem Pikrat von 6,7-Dimethoxy-cumaron vom Smp. 62,5-63,5⁰ 2) =

1) Beim Zusatz von Naturkupfer "C" erhielt man eher schlechtere Ausbeuten.

2) Vgl. Seite 51

62,5-63,5°.

Die vereinigten Mutterlaugen aus den Pikraturkristallisationen wurden mit Aether und 2 n-Lauge bis Entfärbung der Aetherschicht geschüttelt und die ätherische Phase dann wie üblich aufgearbeitet. Durch zweimalige Destillation bei 50-60° (Luftbadtemperatur) und 0,02 mm erhielt man farblose Kristalle (5 mg) vom Smp. 48,5-49,5°. Keine GIBBS'sche Farbreaktion.

$C_{10}H_{10}O_3$ (178,08) Ber. OCH_3 34,83% Gef. OCH_3 34,69%
Die Mischprobe mit synthetisch hergestelltem 6,7-Dimethoxy-cumaron vom Smp. 48-49,5°¹⁾ schmolz ohne Erniedrigung. UV-Spektrum siehe theoretischer Teil.

14. Furan-2,3-dicarbonsäure-dimethylester aus Abbausäure P:

30 mg Substanz wurden mit 5 ml 5-proz. wässriger Kalilauge und 3,3 ml 8-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung 1 1/2 Tage bei 20° im Dunkeln stehen gelassen. Anschliessend wurde 1/2 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Abkühlen angesäuert, mit Kochsalz gesättigt und mit Aether extrahiert. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde im Hochvakuum abdestilliert. Bis 120° (Luftbadtemperatur) kam Oxalsäure. Die zwischen 120-195° (Luftbadtemperatur) sublimierende Fraktion wurde 1/2 Std. mit Methanol gekocht und dann eingedampft. Den Rückstand liess man 3/4 Std. mit 2 ml ätherischer Diazomethan-Lösung stehen. Nach dem vorsichtigen Eindampfen wurde durch Destillation bei 50-60° (Luftbadtemperatur) und 0,01 mm ein farbloses Öl (~3-5 mg) erhalten, das bei Tiefkühlung kristallisierte. Zwischen 100-120° (Luftbad) sublimierte ein Produkt, das wir nicht näher untersucht haben. Die tief siedende Fraktion wurde durch nochmalige Hochvakuumdestillation und durch Umlösen aus Petroläther unter Druck und aus Methanol-Wasser weiter gereinigt. Zur Schmelzpunkts-Bestimmung wurde eine Probe in eine Kapillare hineindestilliert und diese dann abgeschmolzen. In gleicher Weise wurde mit dem aus Xanthotoxin gewonnenen Furan-2,3-dicarbonsäure-dimethylester²⁾ und der Mischprobe verfahren.

Smp. des Abbauproduktes: 36,0-36,3°; Smp. von Furan-2,3-dicarbonsäure-dimethylester 35,0-35,5°; Smp. der Mischprobe 35,1-35,9°.

15. Entmethylierung der Abbausäure P:

In eine kleine Ampulle wurden 27 mg Abbausäure P und 240 mg frisch sublimiertes Pyridinhydrochlorid eingefüllt. Nun wurde das Pyridinhydrochlorid in der

1) Siehe Seite 51

2) Vgl. E. Späth & A.F.J. Simon, M 67, 344 (1936).

Ampulle bei 50° und 0,01 mm umsublimiert, worauf die Ampulle im Hochvakuum abgeschmolzen wurde. Anschliessend hat man 4 1/2 Std. im siedenden Anilinbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Ampulleninhalt in verd. Salzsäure gelöst, mit Kochsalz gesättigt und mit peroxydfreiem Aether extrahiert. Der Aetherextrakt wurde nach dem Eindampfen im Hochvakuum (0,02 mm) destilliert.

Fr. 1 75-85° (Luftbadtemperatur): farbloses Oel

Fr. 2 150-170° (Luftbadtemperatur): gelbes Sublimat.

Die Fraktion 1 wurde zweimal aus Benzol umgelöst (2,6 mg). Intensiv ziegelroter WEYGAND'scher Endioltest. Eisen(III)-chlorid gab in alkoholischer Lösung eine braunschwarze Fällung. Smp. 65-72° (XVIII). Die Mischprobe mit dem bei 72,5-74° schmelzenden 6,7-Dioxy-cumaron¹⁾ schmolz bei 66-72°.

Die Fraktion 2 wurde durch Hochvakuumsublimation und Umlösen aus Aether unter Druck gereinigt. Beim Erhitzen auf dem Koflerblock wandelten sich die farblosen Prismen bei 190-210° in Nadeln um, die nach vorgängiger teilweiser Sublimation bei 243-245° unter Gasentwicklung und Verfärbung schmelzen. Die Substanz gab eine blaugrüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion, und einen rotorangen WEYGAND'schen Endioltest. Die Verbindung reagiert sauer. Aus Materialmangel konnte keine Analyse ausgeführt werden. Es handelt sich aber zweifellos um 6,7-Dioxycumaron-5-carbonsäure (XVII). Vgl. dazu auch die ähnlichen Eigenschaften der 6,7-Dioxycumaron-5-carbonsäure (XIII) (Seite 52).

16. Pachyrrhol (IX):

300 mg homogenisiertes Pachyrrhizonon wurden unter Stickstoff und Rühren mit 50 ml einer 3-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in Wasser-Methylcellosolve (4:1) 1 Std. zum Sieden erhitzt. Das Ausgangsmaterial ging bald mit orange-gelber Farbe in Lösung; die Farbe schlug nach einiger Zeit in gelb-grün um. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser versetzt und weiter aufgearbeitet wie bei der Alkalispaltung von Pachyrrhizon (Seite 43). Im Neutralteil war praktisch keine Substanz enthalten. Die, die phenolischen Anteile enthaltende Aether-Chloroformlösung wurde eingedampft, der Rückstand in Chloroform gelöst, filtriert und eingengt. Die ausgefallenen Kristalle wurden aus Aceton-Aether umkristallisiert (100 mg) und nochmals aus Aceton unter Druck umgelöst. Weitere Kristallisationen aus Aceton-Aether oder Aceton-Alkohol änderten den Smp. nicht mehr. Smp. der hellgelben Prismen 194-197°, nach vorgängigem Sintern. Pachyrrhol gab eine intensive dunkelgrüne Eisen(III)-chlorid- und eine rotorange ZIMMERMANN-Reak-

1) Siehe Seite 54

tion¹⁾. Der WEYGANDtest²⁾ auf Keto-enole war schwach positiv: Grünfärbung mit Titan(III)-chlorid in Methanol-Methylcellosolve, die beim Schütteln an der Luft nach Gelb ausbleichte.

Zur Analyse wurden 4 Std. bei 80-100° über P₂O₅ im Hochvakuum getrocknet.

C ₁₈ H ₁₄ O ₇	Ber.	C 63,14	H 4,12	OCH ₃ 9,06	2 aktive H 0,589 %
(342,11)	Gef.	" 62,91	" 4,68	" 9,06 ^{a)}	" " 0,600 %
		63,17	" 4,45	" 9,27 ^{a)}	

UV-Spektrum siehe theoretischer Teil.

Aus dem Säureanteil der alkalischen Spaltung von Pachyrrhizonon isolierte man wenig Abbausäure P (Smp. und Mischsmp.).

Pachyrrhol entstand in allerdings geringerer Ausbeute auch beim kürzeren Erhitzen von Pachyrrhizonon mit 3-proz. Lauge oder bei 1-stündigem Erhitzen mit 1-proz. Lauge. Beim 3-stündigen Erhitzen mit 3-proz. Lauge bildete sich ein schwer trennbares Gemisch von Phenolen.

17. Pachyrrhol-monomethyläther (X)

40 mg Pachyrrhol löste man unter Sauerstoffausschluss in 5 ml 1-proz. wässriger Kalilauge und fügte bei 20° unter Rühren portionenweise 90 mg Dimethylsulfat zu. Nach Zugabe von weiteren 3 ml Lauge rührte man 2 Std. bei 20° und schüttelte dann die alkalische Lösung mit Aether-Chloroform 4:1-Gemisch aus. Aus der Chloroformlösung erhielt man beim Einengen und Versetzen mit Aether Kristalle, die nach zwei weiteren Umkristallisationen aus Aceton-Aether bei 173-174° schmolzen (6 mg schwach gelb gefärbte Würfelchen). Mit Eisen(III)-chlorid in Alkohol intensive dunkelgrüne Farbreaktion.

Zur Analyse wurden mehrere Std. bei 80-100° im Hochvakuum getrocknet.

C ₁₉ H ₁₆ O ₇	Ber.	C 64,02	H 4,53	OCH ₃ 17,41 %
(356,13)	Gef.	" 64,37	" 4,82	" 17,81 %

Die Mutterlaugen des Pachyrrhol-monomethyläthers enthielten viel Harze und lieferten keine einheitliche Verbindung. Versuche, Pachyrrhol mit Dimethylsulfat in verdünnter Lauge zu methylieren, ergaben schlechtere Ausbeuten. Mit Diazomethan oder Methyljodid-Kaliumcarbonat resp. Kaliumhydrogencarbonat entstanden neben viel Harzen uneinheitliche Reaktionsprodukte.

1) W. Zimmermann, Z. physiol. Chemie 233, 257 (1935)

2) F. Weygand & E. Csendes, B 85, 45 (1952)

a) Zeiselbestimmung unter Zusatz von Essigsäureanhydrid.

18. Pachyrrhol-oxim:

40 mg Substanz hat man mit 40 mg Hydroxylaminhydrochlorid und 80 mg Natriumacetat in 1 ml Pyridin 3 1/2 Std. am siedenden Wasserbad erwärmt. Anschliessend wurde im Vakuum eingeeengt, mit Wasser verrieben und abgesaugt. Das Rohprodukt lieferte nach dem Umlösen aus Alkohol-Wasser (Norit), Alkohol und Alkohol-Aether 16 mg farblose Würfel vom Smp. 215-217° (Zersetzung). Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion war intensiv blaugrün. Zur Analyse wurde im Hochvakuum über P₂O₅ getrocknet.

C₁₈H₁₅O₇N Ber. N 3,92 % Gef. N 3,87 %

Eine Anisalverbindung liess sich aus Pachyrrhol unter Standardbedingungen nicht gewinnen.

19. Oxydation von Pachyrrhol:

13 mg Substanz hat man in 0,5 ml siedendem Alkohol aufgeschlemmt, durch Zugabe von 0,05 ml 50-proz. Kalilauge in Lösung gebracht und sofort mit 0,12 ml 12-proz. Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Nach 5 Minuten langem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad wurde abgekühlt, angesäuert und von 5 mg unverändertem Ausgangsmaterial abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Aether extrahiert. Der Aetherextrakt lieferte durch Hochvakuumsublimation nach Abtrennung eines Vorlaufes bei 100-120° (Luftbadtemperatur) 3 mg Sublimat, das durch Umlösen aus Aceton-Wasser und nochmalige Hochvakuumsublimation gereinigt wurde. Auf Grund des Smp., der Mischprobe und der Eisen(III)-chlorid-Reaktion handelte es sich um die Abbausäure P (6-Oxy-7-methoxy-cumaron-5-carbonsäure).

20. Abbau von Pachyrrhizonon zu Pachyrrhizol:

300 mg Pachyrrhizonon hat man in 15 ml absolutem Alkohol mit 3 g Kalilauge in Stickstoffatmosphäre 3 Std. zum Sieden erhitzt. Die rote Lösung wurde nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt und wie früher (Seite 43) aufgearbeitet. Der Phenolteil wurde mit Alkohol gekocht und nach längerem Stehen abgesaugt (30 mg). Nach mehrmaligem Umlösen aus Aceton-Alkohol und Chloroform-Aether erhielt man gelbe Nadelchen vom Smp. 212-213°. Die Mischprobe mit Pachyrrhol schmolz bei 186-197°.

Zur Analyse wurden 4 Std. bei 100° über P₂O₅ im Hochvakuum getrocknet.

Gef. C 60,88; 60,19; H 3,84; 3,68; OCH₃ 8,41 %

Für eine Formel $C_{18}H_{14}O_8$ (358,11) berechnen sich:

C 60,32 H 3,94 OCH_3 8,66 %

Grüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion; kein WEYGAND test auf die Endiol- und Ketoenol-Gruppierung.

Aus dem Säureanteil gewann man 15 mg Abbausäure P (Smp. und Mischsmp.). Der Neutralteil lieferte keine krist. Produkte.

Die bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes anfallenden wässerigen Phasen wurden vereinigt, auf pH=2 gebracht, mit Kochsalz gesättigt und mit Aether-Chloroform-Gemisch (4:1) im Extraktor ausgezogen. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende dunkle Rückstand (60 mg) wurde bei 85-120° (Luftbadtemperatur) und 0,05 mm sublimiert und das Sublimat zweimal aus Aether-Petroläther umgelöst und nochmals bei 75-95° (Luftbad) und 0,005 mm sublimiert Smp. 182-183°. Mischprobe mit Oxalsäure 185-187°.

Versuche, aus Dehydropachyrrhizon durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton oder durch Ozonisierung einheitliche Abbauprodukte zu gewinnen, führten bisher nicht zum Ziel.

II. Synthetische Versuche

A. Pyrogallolderivate

1. 6,7-Dimethoxy-cumaran (XXII): ()

500 mg 6,7-Dioxy-cumaran (Smp. 110-111°), das wir nach der Vorschrift von E. SPÄTH und M. PAILER¹⁾ aus 6,7-Dioxy-cumaran-3-on²⁾ bereitet hatten, wurden unter Sauerstoffausschluss in 8 ml 16-proz. Natronlauge gelöst und sofort unter Rühren mit Dimethylsulfat versetzt. Insgesamt setzte man während 1 1/2 Std. portionenweise 3 g Dimethylsulfat zu. Hierauf wurden noch 4 ml obiger Lauge und 1 ml Dimethylsulfat zugefügt und 1 Std. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die alkalische Lösung hat man mit Aether ausgeschüttelt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das ölige 6,7-Dimethoxy-cumaran durch zweimalige Destillation gereinigt. Sdp. 135-138°/13 mm. Ausbeute 420 mg.

1) B 69, 768 (1936)

2) K. Feist & E. Siebenlist, Arch. Pharm. 265, 196 (1927); W. Feuerstein & K. Brass, B 37, 814 (1904); M. v. Nencki, B 26, 588 (1893) Ref.

$C_{10}H_{12}O_3$	Ber. C 66,63	H 6,71	OCH_3 34,45 %
(180,1)	Gef. " 66,19	" 6,75	" 34,65 %

2. 6,7-Dimethoxy-cumaron (XV):

30 mg 6,7-Dimethoxy-cumaron hat man mit 100 mg 30-proz. Palladium Norit-Katalysator ¹⁾ in einer kleinen Ampulle im Hochvakuum eingeschmolzen und während 20 Min. auf 170-180° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde im Hochvakuum destilliert. Das Destillat gab aus Pentan (-80°) 7 mg farbloser Kristalle, die nach weiteren Kristallisationen aus Pentan und Methanol-Wasser bei 48,5-49° schmolzen. Zur Analyse hat man bei 60° (Luftbadtemperatur) und 0,01 mm destilliert.

$C_{10}H_{10}O_3$	Ber. C 67,39	H 5,66 %	Gef. C 67,51	H 5,85 %
(178,08)				

Bei einem anderen Dehydrierungsversuch, der sich aber nicht reproduzieren liess, destillierte man bei 13 mm das 6,7-Dimethoxy-cumaron durch eine erhitzte Säule von Palladium-Norit und erhielt dabei bedeutend bessere Ausbeuten an Cumaron.

Das Pikrat von 6,7-Dimethoxy-cumaron wurde gewonnen durch Lösen von 2,9 mg Substanz und 3,8 mg Pikrinsäure in 2 Tropfen warmem Alkohol. Beim Abkühlen kristallisierten weinrote Nadeln aus, die nach nochmaligem Umlösen aus Alkohol bei 62,5-63,5° schmolzen.

3. 6,7-Diacetoxy-cumaran (XXI):

200 mg 6,7-Dioxy-cumaran wurden mit 2 ml Pyridin und 1,5 ml Essigsäureanhydrid 2 1/2 Tage bei 33° stehen gelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man aus Methanol-Wasser und Methanol 290 mg farbloser Würfel vom Smp. 116°. Zur Analyse wurde bei 120° (Luftbad) und 0,02 mm destilliert ²⁾.

$C_{12}H_{12}O_5$	Ber. C 60,99	H 5,12 %
(236,09)	Gef. " 60,59	" 5,23 %
	" 60,81	" 5,46 %

1) R.P. Linstead & S.L.S. Thomas, Soc. 1940, 1130.

2) J.S.H. Davies & T. Deegan, Soc. 1950, 3202, erhielten dieselbe Verbindung durch Hydrierung von XXIV.

4. 6,7-Dioxy-cumaran-5-carbonsäure (XXIII):

300 mg 6,7-Dioxy-cumaran hat man in einem Kugelrohr mit 1,4 g reinem Glycerin und 1,4 g pulverisiertem Kaliumhydrogencarbonat vermischt und während 6 Std. bei 150-155° einen kräftigen CO₂-Strom aufgeblasen. Die schwach gelbbraune Reaktionsmasse hat man nach dem Abkühlen in O₂-freiem Wasser gelöst, angesäuert, mit Kochsalz gesättigt und mit Aether extrahiert. Der eingedampfte Aetherextrakt wurde unter 0,01 mm destilliert: Die zwischen 90-120° (Luftbadtemperatur) übergehende Fraktion enthielt Glycerin und unverändertes Ausgangsmaterial. Zwischen 160-175° (Luftbadtemperatur) kam ein gelbliches Sublimat, das nach dem Waschen mit Aether nochmals bei 160-165° (Luftbadtemperatur) und 0,01 mm sublimiert wurde. Nach dem Umlösen aus Eisessig erhielt man 100 mg farbloser Prismen vom Smp. 216-218° unter Decarboxylierung (diese setzte schon bei 200° ein). Intensive, blaue Eisen (III)-chlorid-Reaktion. Intensiver ziegelroter WEYGAND test mit Titan (III)-chlorid in Methanol und Pyridin. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

C₉H₈O₅ Ber. C 55,09 H 4,11 % Gef. C 55,16 H 4,16 %
(196,06)

Bei Carboxylierungstemperaturen über 155° trat Verharzung ein, unter 150° erhielt man nur sehr geringe Ausbeuten. Carboxylierungsversuche nach KOLBE in der Ausführungsform von T. REICHSTEIN und R. HIRT ¹⁾ waren nicht erfolgreich.

5. 6,7-Dimethoxy-cumaran-5-carbonsäure (XII):

50 mg 6,7-Dioxy-cumaran-5-carbonsäure hat man unter Stickstoff in 1 ml 16-proz. Natronlauge gelöst und bei 20° unter starkem Rühren portionenweise mit 0,2 ml Dimethylsulfat versetzt. Dann hat man auf 70-75° erwärmt und unter Rühren in zehn Portionen während 1 Std. je 0,25 ml 16-proz. Lauge und 0,05 ml Dimethylsulfat zugegeben. Nach der weiteren Zugabe von 0,5 ml Lauge wurde noch 1 Std. auf 80° erwärmt. Nach dem Abkühlen hat man die angesäuerte und mit Kochsalz gesättigte Lösung mit Aether extrahiert und den Aetherextrakt im Hochvakuum destilliert. Die zwischen 100-140° (Luftbadtemperatur) übergehende Fraktion wurde mehrmals aus Aceton-Wasser und Aether unter Druck umkristallisiert. Farblose Prismen vom Smp. 134,5-135,5°. Keine Eisen (III)-chlorid-Reaktion. Identisch mit der entsprechenden Verbindung aus Abbausäure P (Seite 44).

1) Helv. 16, 121 (1933)

6. 3,6,7-Triacetoxy-cumaron (XXIV):

2 g 6,7-Dioxy-cumaran-3-on¹⁾ haben wir in einem Gemisch von 20 ml frisch dest. Essigsäureanhydrid und 2 ml reinem Acetylchlorid unter Licht- und Wasserausschluss 2 Std. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Anschliessend hat man im Vakuum eingedampft, mit Wasser zerrieben und das rohe Triacetat abgesaugt. Smp. der farblosen Nadeln nach dem Umlösen aus Alkohol-Wasser, Methanol-Wasser und Essigester-Petroläther: 104-105°. Ausbeute 3,12 g. Zur Analyse wurde bei 130° (Luftbad) und 0,02 mm destilliert.

$C_{14}H_{12}O_7$	Ber. C 57,52	H 4,14 %	Gef. C 57,50	H 4,18 %
(292,09)				

3,6,7-Triacetoxy-cumaron erhielt man auch in fast quantitativer Ausbeute bei der Acetylierung von 6,7-Dioxy-cumaron-3-on in Pyridin-Essigsäureanhydrid bei 32° (2 1/2 Tage).

Das Triacetat wurde weder durch 4 Std. Kochen mit Essigsäureanhydrid-Acetylchlorid noch durch Kochen mit Isopropenylacetat-Schwefelsäure verändert. (Smp. und Mischsmp.).

7. 6,7-Diacetoxy-cumaran-3-on (XXVI):

200 mg 6,7-Dioxy-cumaran-3-on hat man mit 5 ml frisch dest. Essigsäureanhydrid 45 Min. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Am Anfang musste bis zur klaren Lösung geschüttelt werden. Anschliessend hat man im Vakuum eingengt und mit Wasser verrieben. Das Rohprodukt wurde mehrmals aus Methanol und Essigester umkristallisiert. Ausbeute 179 mg. Smp. der farblosen prismatischen Nadeln 136,5-137°. Keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Bei der Hochvakuumdestillation schien sich das 6,7-Diacetoxy-cumaran-3-on teilweise zu zersetzen. Zur Analyse wurde bei 70° über P_2O_5 im Hochvakuum getrocknet.

$C_{12}H_{10}O_6$	Diacetat	Ber. C 57,58	H 4,03	aktiv. H 0,0 % ²⁾
(250,08)				

$C_{10}H_8O_5$	Monoacetat	Ber. C 57,68	H 3,88	aktiv. H 0,485 %
(208,06)		Gef. " 57,97	" 4,16	" " 0,132 % ²⁾
				(kalt und warm)

1) loc.cit.

2) Cumaran-3-one geben infolge Enolisierung bei der Zerewitinoff-Bestimmung immer etwas (0,05-0,1 %) aktiven Wasserstoff. Vgl. H. Schmid & A. Ebnöter, Helv. **34**, 1982 (1951).

30 mg 6,7-Diacetoxy-cumaron-3-on hat man mit 1 ml Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Acetylchlorid 2 Std. zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung lieferte in fast quantitativer Ausbeute 3,6,7-Triacetoxy-cumaron (Smp. und Mischmp.).

8. 6,7-Diacetoxy-cumaron (XXV):

200 mg 3,6,7-Triacetoxy-cumaron haben wir in 7 ml Eisessig bei 723 mm Druck und 22° mit 30 mg vorhydriertem Platinoxid hydriert. In 8 Min. wurden 19,14 ml (1,1 Mole) Wasserstoff aufgenommen. Man unterbrach die Hydrierung, filtrierte vom Katalysator ab und dampfte im Vakuum ein. Durch Destillation bei 120° (Luftbadtemperatur) unter 0,05 mm erhielt man ein farbloses Öl, das nach nochmaliger Destillation aus Aether-Petroläther nach längerem Stehen im Eisschrank 123 mg Prismen abschied. Nach mehrmaligem Umlösen aus Aether und Methanol-Wasser erhielt man 86 mg Blättchen vom Smp. 96-97°. Mischprobe mit 6,7-Diacetoxy-cumaron (Smp. 116°): 88-113°. Zur Analyse wurde bei 100° (Luftbad) und 0,02 mm destilliert.

$C_{12}H_{10}O_5$ Ber. C 61,52 H 4,31 % Gef. C 61,63 H 4,68 %
(234,08)

9. 6,7-Dioxy-cumaron (XVIII):

6,7-Diacetoxy-cumaron wird in alkalischer Lösung bei Luftzutritt momentan zerstört. Zur Verseifung wurden daher in den einen Schenkel eines zweischenkli- gen Y-förmigen Gefäßes 25 mg 6,7-Diacetoxy-cumaron eingewogen, während in den anderen Schenkel 2 ml einer Lösung von 7 g Kalilauge in 100 ml 90-proz. Methanol eingefüllt wurden. Nun wurde das System mehrmals mit Stickstoff ge- spült, auf -80° gekühlt, auf 0,05 mm ausgepumpt und abgesperrt. Durch Umkip- pen wurde die Lauge in den Schenkel mit der festen Substanz gebracht und die re- sultierende Lösung 2 1/2 Std. auf 70-85° erhitzt. Nach dem Ausfrieren (-80°) wurde mit Stickstoff gefüllt, sofort mit 2,5 ml 1n-Salzsäure versetzt und vom Methanol im Vakuum befreit. Nach dem Sättigen mit Kochsalz hat man die farb- lose Lösung mit reinstem Aether extrahiert und den Aetherextrakt bei 80° (Luft- badtemperatur) und 0,05 mm destilliert. Das erhaltene Öl gab nach dem mehr- maligen Umlösen aus Benzol-Pentan und Benzol 8 mg Prismen vom Smp. 72,5-74°. Mit Eisen(III)-chlorid in Alkohol: schwarzbraune Fällung. Der WEYGAND'sche Endioltest war ziegelrot.

$C_8H_6O_3$ Ber. C 63,98 H 4,03 % Gef. C 64,26 H 4,52 %
(150,05)

B. Phloroglucinderivate

1. 3-Acetoxy-4,6-dimethoxy-cumaron (XVIa):

100 mg 4,6-Dimethoxy-cumaron (3-on ¹⁾) wurden mit 2 ml Essigsäureanhydrid 4 Std. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand bei 120-130° (Luftbadtemperatur) und 0,01 mm Druck fraktioniert und mehrmals aus Methanol-Wasser und Aether-Petroläther umgelöst. Man erhielt 50 mg Blättchen vom Smp. 70,5-71°. Zur Analyse wurden 10 Std. bei 20° über P₂O₅ im Hochvakuum getrocknet.

C ₁₂ H ₁₂ O ₅	Ber. C 60,99	H 5,12	OCH ₃ 26,26 %
(236,10)	Gef. " 60,48	" 5,22	" 25,93 %

2. 4,6-Dimethoxy-cumaron (XVIb):

97,5 mg 3-Acetoxy-4,6-dimethoxy-cumaron hat man in 6 ml Eisessig mit 25 mg vorhydriertem Platinoxid bei 22° und 724 mm mit Wasserstoff geschüttelt. Nach der Aufnahme von 11,4 ml (1,1 Mol) Wasserstoff wurde die Hydrierung unterbrochen, vom Katalysator abfiltriert, im Vakuum eingedampft und der Rückstand unter Abtrennung eines Vor- und Nachlaufes bei 60-70° (Luftbadtemperatur) und 0,01 mm destilliert. Das farblose Oel (50 mg) hat man mit methanolischer Pikrinsäure versetzt und das erhaltene, in roten Nadeln kristallisierende, Pikrat aus Methanol umgelöst. Smp. 93,5-94,5° ²⁾). Das Pikrat wurde an wenig Aluminiumoxyd zerlegt und das resultierende 4,6-Dimethoxy-cumaron bei 60° (Luftbadtemperatur) und 0,01 mm als farbloses Oel destilliert.

C ₁₀ H ₁₀ O ₃	Ber. C 67,39	H 5,66 %	Gef. C 66,86	H 5,78 %
(178,08)				

1) K.Freudenberg, H.Fikentscher & M.Harder, A 441, 157 (1925); H.Dumont & J.Tambor, B 43, 1969 (1910).

2) R.T.Foster & A.Robertson, Soc. 1939, 921, fanden den Pikratsmp. = 95°.

INHALTSVERZEICHNIS

A) Zur Kenntnis des Plumierids	3 - 20
Theoretischer Teil	3 - 10
UV.-Absorptionsspektren	8
IR. - Absorptionsspektren	9 - 10
Experimenteller Teil	11 - 20
 B) Die Konstitution des Pachyrrhizons	 21 - 55
Theoretischer Teil	21 - 36
1. Einleitung	21 - 22
2. Isolierung und Konstitutionsermittlung des Pachyrrhizons	22 - 36
Formelseite Abbaupersuche	26
Formelseite synth. Versuche	35
UV.- und IR.-Spektren	28 - 30
Experimenteller Teil	37 - 55
Isolierung und Abbaupersuche	37 - 50
Synthetische Versuche	50 - 55

CURRICULUM VITAE

Als Bürger von Aeugst a/Albis wurde ich am 7. Mai 1924 in Windisch (Kt. Aargau) geboren. Die Primar-, Bezirks- und Mittelschule besuchte ich in Windisch, Brugg und Trogen. An der Kantonsschule in Trogen bestand ich im Sommer 1944 die Maturitätsprüfung. An der Universität Zürich war ich vom Winter 1944/45 bis Winter 1951/52 immatrikuliert und zwar vorerst ein Jahr als Studierender der Medizin und dann an der philosophischen Fakultät II mit Hauptfach Chemie. Ich besuchte Vorlesungen und Praktika in Chemie, Physik, Botanik, Mathematik, Zoologie und vergleichender Anatomie bei den Herren Proff. Karrer, Schwarzenbach, Schmid, Wizinger, Viscontini, Clusius, von Halban, Meyer, Staub, Wanner, Ernst, Däniker, Fueter, Hadorn und Steiner. In der Zeit zwischen Winter 1949 und Herbst 1952 habe ich unter der Leitung von Herrn Prof. H. Schmid den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit ausgeführt.

